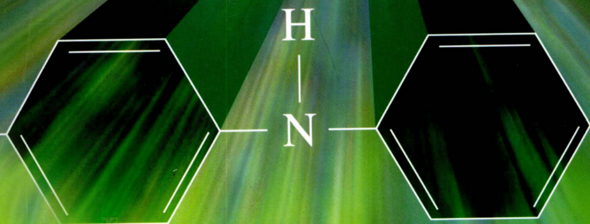
PANI

导电聚苯胺的制备及应用

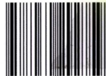
黄 惠　郭忠诚　编著



科学出版社
www.sciencep.com

(TQ-1118.0101)





定价：45.00元

导电聚苯胺的制备及应用

黄　惠　郭忠诚　编著

科　学　出　版　社

北　京

内 容 简 介

聚苯胺是重要的导电高分子材料之一，合成聚苯胺的原料易得，合成方法简便，被认为是最有可能实现工业化应用的导电聚合物。它具有优异的导电性、氧化还原特性、电催化性能、电致变色行为、质子交换性及光电特性等优点，已被广泛应用于抗静电、电磁屏蔽、防腐涂料、发光二极管、电致变色窗口、光控开关等重要领域。

本书以作者多年的研究成果为基础，系统地介绍聚苯胺的性质、导电机理、合成方法、掺杂方式及相关的应用，同时也介绍了聚苯胺的商业化现状和应用拓展。特别是对苯胺在双组分体系中的聚合进行了跟踪，并探讨了苯胺的聚合机理；同时，也采用有机/无机酸共掺杂制备聚苯胺，并探讨其导电机制和掺杂机制。

本书可供化工领域科研、生产及产品开发技术人员参考，也可作为高等院校相关专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

导电聚苯胺的制备及应用/黄惠，郭忠诚编著．—北京：科学出版社，2010

ISBN 978-7-03-029275-9

Ⅰ.①导… Ⅱ.①黄…②郭… Ⅲ.①导电聚合物-苯胺-制备-研究 Ⅳ.①TQ246.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2010）第 205800 号

责任编辑：张 析 / 责任校对：朱光光
责任印制：钱玉芬 / 封面设计：王 浩

科学出版社出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 11 月第 一 版　开本：B5（720×1000）
2010 年 11 月第一次印刷　印张：9
印数：1—2 200　字数：171 000

定价：45.00 元

（如有印装质量问题，我社负责调换）

前　言

聚苯胺(polyaniline),简称 PANI,是一种十分重要的导电高分子聚合物,它不仅具有原料易得,合成方法简便,优异的导电性、氧化还原特性、电催化性能、电致变色行为、质子交换性及光电特性等优点,而且还可以与许多无机、有机、高分子化合物结合而形成多种具有独特功能的、其他化合物不可比拟的新型材料。因此 PANI 自从 1984 年被 MacDiarmid 等重新开发以来,以其良好的热稳定性、化学稳定性和电化学可逆性,优良的电磁微波吸收性能,潜在的溶液和熔融加工性能,还有独特的掺杂现象等特性,成为现在研究进展最快的导电高分子材料之一。以聚苯胺为基础材料,目前正在开发许多新技术,使它不仅在抗静电、电磁屏蔽、防腐涂料、介电材料等方面得到广泛应用,而且在发光二极管、电致变色窗口、分子电路、电子膜、光电池、光控开关等高科技领域得到广泛应用。

本书以作者多年的研究成果为基础,并参考大量的国内外研究资料写成。书中详细、系统地介绍了 PANI 的性质、导电机理、合成方法、应用领域等方面的内容。

本书的编著情况为:郭忠诚(第一、六章)、黄惠(第二、三、四、五章)。

希望本书的出版能够对有关科研、生产工作人员起到抛砖引玉的作用。由于作者的水平有限,机理探讨和应用研究仍然不够深入,书中难免还有错漏之处,敬请读者批评指正。

作者

2010 年 8 月于昆明

目　　录

第1章　导电高分子绪论

1.1　导电高分子的发现与发展

众所周知，人们日常见到的人工合成有机聚合物都是不导电的绝缘体。常规高分子材料的这一性质在实践中已经得到了广泛的应用，成为绝缘体材料的主要组成部分之一。但是自从1973年有科学家发现四硫富瓦烯-7,7,8,8-四氰二次甲基苯醌电荷转移复合物具有超导涨落现象；1974年日本筑波大学的白川英树(H. Shirakawa)研究室在意外的情况下于高催化剂浓度下合成出具有交替单键和双键结构的高顺式聚乙炔(PA)。随后白川英树与美国高分子化学家艾伦·黑格(A. J. Heeger)和艾伦·麦克迪尔米德(A. G. MacDiarmid)等合作研究，发现此聚乙炔薄膜经过AsF_5或I_2掺杂后，呈现明显的金属特征和独特的光、电、磁及热电动势性能。结果发现聚乙炔薄膜的电导率增加了10^9倍，达到10^3 $S \cdot cm^{-1}$，远远超过此前所有的聚合物，而且伴随着掺杂过程聚乙炔薄膜的颜色也由银灰色转变为具有金属光泽的金黄色。可能是考虑到此类物质的导电机理和特征类似于金属导体，因此也有人称其为"金属化聚合物"(metallic polymer)，或者称为"合成金属"(synthetic metals)。导电聚合物这一性质的发现对于高分子物理和高分子化学的理论研究是一次划时代的事件。有机聚合物的电学性质从绝缘体向导体的转变，对有机聚合物基础理论研究具有重要意义，促进了分子导电理论和固体离子导电理论的建立和发展。更因为导电聚合物潜在的巨大应用价值，导电高分子材料研究引起了众多科学家的参与和关注，并诞生了导电高分子这一自成体系的多学科交叉的新的研究领域，并迅速发展成为世界范围内化学、电化学、固体物理与半导体物理等学科的研究热点。2000年10月，瑞典皇家科学院将2000年的诺贝尔化学奖授予艾伦·黑格、艾伦·马克迪尔米德和白川英树，以奖励他们成功开发了导电高分子材料，充分表明了科学界对该领域研究的高度重视和鼓励[1]。"合成金属"概念的建立和导电高分子领域的出现，不仅打破了高分子材料为绝缘体的传统观念，而且为低维固体电子学和分子电子学的建立和发展打下了基础，具有重要的科学意义。

导电高分子也称为导电聚合物，即具有明显聚合物的特征，如果在材料两端加上一定的电压，材料中有电流通过，即具有导电体的性质，同时具有以上两种性质的材料称为导电高分子材料。虽然同为导体，导电聚合物与常规的金属导体不同，

它属于分子导电物质，而后者是金属晶体导电物质，因此其结构和导电方式也就不同。导电高分子根据材料的组成可以分为复合型导电高分子(composite conductive polymers) 和本征型导电高分子(intrinsic conductive polymers)两大类，后者也被称为结构型导电高分子(structure conductive polymers)。一般情况下，结构型导电高分子是由具有共轭 π 键的高分子经化学或电化学"掺杂"，使其由绝缘体转变为导体的一类高分子材料。而复合型导电高分子是由导电填料与通用高分子材料复合而成。通常将高分子半导体和高分子导体，统一称为导电高分子，也称导电高分子材料。从广义上讲，导电高分子属于功能高分子的范畴。

随后几年中，人们相继发现了一大批共轭 π 键聚合物，如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚对苯撑、聚对苯乙烯和聚苯硫醚等，经过掺杂后，电导率可达到半导体甚至是金属导体的水平，见表 1.1。它们的出现不仅为低维电子学的产生奠定了基础，而且因导电高分子具有特殊的结构和优异的物理化学性能使它在能源、光电子器件、信息储存传输和处理、传感器、电磁屏蔽、金属防腐和隐身技术上有着广泛、诱人的应用前景[2~5]。尤其是在隐身技术方面，导电高分子密度低，可以做成很薄的膜，产生的附加重量非常小，能克服无机隐身材料的附加重量大的缺点。因此，导电高分子自发现之日起就成为材料科学的研究热点。这一领域已在世界范围内吸引了一大批材料设计专家。当然，这类材料的主要特性还是导电特性。

表 1.1　典型的结构型导电高分子的结构与室温电导率

聚合物名称	缩写	结构式	室温电导率/(S·cm^{-1})	发现年代
聚乙炔	PANI		$10^{-10}\sim10^{5}$	1977
聚吡咯	PPy	N H　H N　N H	$10^{-8}\sim10^{2}$	1978
聚噻吩	PTH	S　S　S	$10^{-8}\sim10^{2}$	1981
聚对苯撑	PPP		$10^{-15}\sim10^{2}$	1979
聚对苯撑乙烯	PPV	—CH=CH—　—CH=CH—	$10^{-10}\sim10^{2}$	1979
聚苯胺	PANI	H N	$10^{-10}\sim10^{2}$	1980

经过20多年的研究，无论在分子设计和材料合成、掺杂方法和掺杂机理、可溶性和加工性、导电机理、光、电、磁、物理性能及相关机理以及技术上的应用探索都已取得重要研究进展，有些正向实用化方向迈进。导电高分子实现了从绝缘体到半导体，再到导体的变化，是所有物质中总跨越幅度最大的一类，是迄今为止任何材料无法相比拟的。人们也逐渐认识到导电高分子具有独特的结构和优异的物理化学性能，由此而来的是应用研究领域大大拓展。以这种功能型材料为基础，在全固态电池、非线性光学器件、高密度记忆材料、新型平面彩色聚合物显示装置、抗静电材料、隐形涂料，以及有机半导体器件等研究方面都取得了重大进展，部分研究成果已经获得实际应用。

1.2　导电高分子的分类及特点

按材料的结构、组成和制备方法不同，可将导电高分子材料分成三大类，即结构型（或称本征型）导电高分子、复合型导电高分子和超导型导电高分子[6]，见表1.2。

表1.2　导电高分子的分类和特点

分类	特点	研究和应用现状	典型实例
结构型导电高分子	自身可提供载流子，经掺杂可大幅度提高电导率。除聚苯胺外，多数在空气中不稳定，加工性差，可通过改进掺杂剂品种和掺杂技术、共聚或共混等方法改性	导电机理、结构与导电性关系等理论研究活跃。应用方面：大功率高分子蓄电池、高能量密度电容器、微波吸收材料及电致变色材料	聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩、聚对苯硫醚、聚对苯撑、聚对苯撑乙烯、聚苯胺以及7,7,8,8-四氰二次甲基苯醌传荷配合高分子等
复合型导电高分子	在绝缘性通用高分子材料中掺入炭粉、金属粉或铂等导电填料，通过分散、层积、表面等方法制成复合材料	制备方便，成本较低，实用性强，故有许多商业化产品。如导电橡胶、导电涂料、导电黏合剂、电磁波屏蔽材料和抗静电材料等	用40%的炭黑与通用橡胶填充可获得电导率达10^{-2} $S\cdot cm^{-1}$的导电橡胶
超导型导电高分子	在一定条件下，处于无电阻状态的高分子材料。超导态时没有电阻，电流流经导体时不发生热能损耗，超导临界温度（T_c）低于金属和合金	在远距离电力输送、制造超导磁体等高精尖技术应用方面有重要意义，研究目标是超导临界温度达到液氮温度（77K）以上，甚至是常温超导材料	无机高分子聚氮硫（0.2K）

1.2.1 结构型导电高分子

结构型(又称本征型)导电高分子材料是高分子本身的结构具有一定的导电性能,或者经过一定的掺杂处理后具有导电功能的高分子物质,一般用电子高度离域的共轭聚合物经过适当电子给体或受体进行掺杂后制得。这种高分子材料本身具有“固有”的导电性,由其结构提供载流子,一经掺杂,电导率可大幅度提高,甚至可达到金属的导电水平。从导电时载流子的种类来看,结构型导电高分子又可分为离子型和电子型两类。离子型导电高分子通常又称为高分子固体电解质,其导电时载流子主要是离子。电子型导电高分子指的是以共轭高分子为主体的导电聚合物材料,导电时的载流子是电子(或空穴),这类材料目前是世界上导电高分子研究开发的重点。

1. 结构型导电高分子的结构

(1) 离子型导电高分子　离子型导电高分子(ionic conductive polymers)通常又叫高分子固体电解质(solid polymer electrolytes,SPE),它们导电时载流子主要是离子,例如:聚环氧乙烷、聚丁二酸乙二醇酯及聚乙二醇亚胺等。在离子型导电高分子材料中,聚醚、聚酯等的大分子链形成螺旋体空间结构,与其配位配合的(碱金属)阳离子在大分子链段热振动促进下,便能在其螺旋孔道内通过空位迁移(“自由体积导电理论”[7]),或被大分子“溶剂化”了的阴阳离子同时在大分子链的空隙间跃迁扩散(“非晶区动力学扩散传导理论”[7])。

(2) 电子型导电高分子　电子型导电高分子(ionic electrically conductive polymers)指的是以共轭高分子为结构主体的导电高分子材料,导电时的载流子主要是电子(或空穴)。此材料目前是世界导电高分子材料研究开发的重点。对于电子型导电高分子材料,作为主体的高分子聚合物,大多为共轭体系(至少是不饱和键体系),长共轭链中 π 键电子较为活泼,特别是与掺杂剂形成电荷转移配合物后,容易从轨道上逃逸出来而形成自由电子。大分子链内和链间 π 电子轨道重叠交盖所形成的导电能带为载流子的转移和跃迁提供了通道。在外加能量和大分子链振动的推动下,便能传导电流[8]。

2. 结构型导电高分子的特性

结构型导电高分子的导电机理不同于金属和无机半导体。自由电子是金属导电的载流子,电子和空穴是无机半导体的载流子,而导电高分子的载流子是由孤立子、极化子和双极化子构成。由于导电高分子具有 π 电子共轭结构。因此,导电高分子都具有快速响应(10^{-13} s)和高的三阶非线性光学系数。综合而言,结构型导

电高分子材料具有以下重要特点：

1）较宽的室温电导率

结构型导电高分子室温电导率可在绝缘体—半导体—导体范围内（10^{-9}～10^{5} $S\cdot cm^{-1}$）变化，如此宽广的电导率范围是目前其他材料无法比拟的，因此导电高分子呈现出诱人的应用前景。如具有半导体性能的导电高分子，可用于光电器件（晶体管、整流器）和发光二极管等；而具有高导电的导电高分子可用于电磁屏蔽、防静电材料及分子导线等。

2）完全可逆的掺杂/去掺杂（即氧化/还原过程）

结构型导电高分子的重要性能之一是可以重复进行掺杂与去掺杂，即具有完全可逆的掺杂/去掺杂过程。由于同时具有较高的室温电导率，使结构型导电高分子成为理想二次电池的电极材料，用于制造全塑固体电池。而与可吸收雷达波的特性相结合，则可作为快速切换的隐身材料和电磁屏蔽材料。另外，利用结构型导电高分子与大气某些介质作用时，其室温电导率会发生明显的变化，而除去介质时又会自动恢复到原状的特性，可制造选择性高、灵密度高和重复性好的气体或生物传感器。

由于结构型导电高分子的掺杂反应实质是氧化/还原反应，因此其氧化/还原过程也是完全可逆的过程。而不同氧化态下导电高分子呈现不同的颜色，如聚苯胺随掺杂度的增大，颜色由暗棕色至墨绿色。这一特性使导电高分子材料能够实现电致变色或光致变色，进而有可能应用于显示领域、信息存储、伪装和隐身技术。另外，由于具有 π 共轭结构，因此一般的结构型导电高分子具有响应速度快（10^{-13} s）和较高的三阶非线性光学系数（$\chi^{(3)}=3.33564096\times10^{-19}\sim3.33564096\times10^{-23}$C），可能使调频、光开关和光计算机等尖端技术有所突破。

1.2.2　复合型导电高分子

复合型导电高分子是以不具备导电性的有机高分子材料为基体，加入一定数量的导电物质（如炭黑、石墨、碳纤维、金属粉、金属纤维、金属氧化物等），通过分散复合、层积复合、表面复合等方法构成的具有导电能力的复合材料。其中分散复合方法是将导电材料粉末通过混合的方法均匀分布在聚合物基体中，导电粉末粒子之间构成导电通路实现导电性能。层积复合方法是将导电材料独立构成连续层，同时与聚合物基体复合成一体。导电性能的实现仅由导电层来完成，聚合物在复合材料中实现结构性能。表面复合多采用蒸镀的方法将导电材料复合到聚合物基体表面，构成导电通路。上述三种方式中，以分散复合最为常用。因此，无论在外观形式和制备方法方面，还是在导电机理方面，都与结构性导电高分子完全不同。

1. 复合型导电高分子的结构

(1) 分散复合结构　分散复合型导电高分子通常选用物理性能适宜的高分子材料作为基体材料。导电性粉末、纤维等材料采用化学或物理方法均匀分散在基体材料中。当分散相浓度达到一定数值后，导电粒子或纤维之间相互接近构成导电通路。当材料两端施加电压时，载流子在导电粒子或纤维之间定向运动，形成电流。这种导电高分子材料的导电性能与导电添加材料的性质、粒度、分散情况，以及聚合物基体的状态有关。在一般情况下复合导电材料的电导率会随着导电材料填充量的增加，导电粒子粒度的减小，以及分散度的增加而增加。此外，材料的导电性还与导电材料的形状有关，比如，采用导电纤维为填充料，由于其具有较大的长径比和接触面积，因此在同样的填充量下更容易形成导电通路，因此导电能力更强。分散复合的导电高分子材料一般情况下是非各向异性的，即导电率在各个取向上基本一致。

(2) 层状复合结构　在这种复合体中导电层独立存在并与同样独立存在的聚合物基体复合。其中导电层可以是金属箔或金属网，两面覆盖聚合物基体材料。这种材料的导电介质直接构成导电通路，因此其导电性能不受聚合物基体材料性质的影响。但是这种材料的导电性能具有各向异性，即仅在特定取向上具有导电性能，通常作为电磁屏蔽材料使用。

(3) 表面复合结构　广义上的表面复合既可以将高分子材料复合到导电体的表面，也可以将导电材料复合在高分子材料表面。由于使用方面的要求，表面复合导电高分子材料仅指后者，即将导电材料复合到高分子材料表面。使用的方法包括金属熔射、塑料电镀、真空蒸镀、金属箔贴面等。其导电能力一般也仅与表面导电层的性质有关。

(4) 梯度复合结构　指两种材料如金属和高分子材料各自构成连续相，两个连续相之间有一个浓度渐变的过渡层。这是一种特殊的复合导电材料。

2. 复合型导电高分子的组成

复合导电高分子主要由高分子基体材料、导电填充材料和助剂等构成，其中高分子基体材料和导电填充材料是主要部分。

(1) 高分子基体材料　从原则上讲，任何高分子材料都可用作复合型导电高分子的基质。在实际应用中，要根据使用要求、制备工艺、材料性质和来源、价格等因素综合考虑后，选择合适的高分子材料。目前所用的高分子材料主要有聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS、环氧树脂、丙烯酸酯树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯、聚氨酯、聚酰亚胺和有机硅树脂等。丁基橡胶、丁苯橡胶、丁氰橡胶、天然橡胶等也常用于导电橡胶的基质。高分子的作用是将导电颗粒牢固地黏结在一起，使

导电高分子有稳定的导电性，同时还赋予材料加工性。高分子材料的性能对导电高分子的机械性能、耐热性、耐老化性都有十分重要的影响。

(2) 导电填充材料　导电填充材料在复合型导电高分子中起提供载流子的作用，因此它的形态、性质和用量直接决定材料的导电性。常用的导电填料有金粉、银粉、铜粉、镍粉、钯粉、钼粉、铝粉、钴粉、镀银二氧化硅粉、镀银玻璃微珠、炭黑、石墨、碳化钨、碳化镍等。部分导电填充材料的电导率列于表1.3中。从表中可见，银粉具有最好的导电性，故应用最广泛。炭黑虽电导率不高，但其价格便宜，来源丰富，因此也广为采用。根据使用要求和目的的不同，导电填充材料还可制成箔片状、纤维状和多孔状等多种形式。

表1.3　部分导电填充材料的电导率

材料名称	电导率/(S·cm^{-1})	相当于汞电导率的倍数	材料名称	电导率/(S·cm^{-1})	相当于汞电导率的倍数
银	6.17×10^5	59	锡	6.17×10^4	8.4
铜	5.92×10^5	56.9	铅	6.17×10^4	4.7
金	4.17×10^5	40.1	汞	6.17×10^4	1.0
铝	3.82×10^5	36.7	铋	6.17×10^3	0.9
锌	1.69×10^5	16.2	石墨	$1\sim10^3$	0.000095～0.095
镍	1.38×10^5	13.3	炭黑	$1\sim10^2$	0.00095～0.0095

复合型导电高分子所采用的复合方法主要有两种：一种是将亲水性聚合物或结构型导电高分子与基体高分子进行共混；另一种则是将各种导电填充材料填充到基体高分子中。该类材料兼有高分子材料的易加工特性和金属的导电性。与金属相比较，导电性复合材料具有加工性好、工艺简单、耐腐蚀、电阻率可调范围大、价格低等优点。

1.2.3　超导型导电高分子

1911年，荷兰的H. K. Onnes在测定金属汞的电阻值时发现，当温度低于某一数值后，电阻奇迹般地变为零。也就是说，此时电子可毫无阻碍地自由流过导体，而不发生任何能量的消耗。以后，又发现了许多金属、合金在低温下具有类似的性质。金属汞的这种低温导电状态，称为超导态。使汞从导体转变为超导体的转变温度，称为超导临界温度，记作T_c。从现象上看，超导态具有以下四个特征：①电阻值为零；②超导体内部磁场为零；③超导现象只有在临界温度以下才会出现；④超导现象存在临界磁场，磁场强度超越临界值，则超导现象消失。

以往的超导体都是金属材料，金属材料中含有自由电子，容易形成电流。有机

材料通过共价键连接，电子受束缚，因此不易形成电流，更不容易成为超导体。有机超导的发现，为超导材料的发展提供了新的思路。但目前发现这些有机超导体都是小分子材料，小分子材料的加工性能不是太好，其研究和未来可能的应用必然会受到限制。

1. 复合型超导型导电高分子

科研工作者利用高分子材料的特性，在高温超导陶瓷合金材料中加入高分子材料或高分子材料中加入高温超导陶瓷合金材料，制备复合材料，提高超导陶瓷合金材料的性能，并改善其加工性。而导电高分子材料由于其自身的导电性不足，将它与超导陶瓷合金材料复合，不仅能发挥其高分子材料的优点，更赋予复合材料优秀的电性能。Tonoyan、Davtian 等[9]用高分子质量 PE 或 PMMA 和超导陶瓷材料（$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$）在 200℃加热黏结成型得到的复合材料，超导转变温度在 96～94K。实验发现此类复合材料在热处理过程中受热和氧化作用，超导性能有所降低，但在玻璃化温度和氧气气氛中热处理后，可以恢复此复合材料的超导性。

2. 结构型超导型导电高分子

1975 年，美国科学家 Greene 等[10]在实验中发现链状聚合物聚氮化硫（PSN）具有超导电性，这是世界上发现的第一个具有超导的聚合物。虽然其转变温度仅为 0.26K，但这一超导聚合物的发现具有极大理论意义。1989 年，俄罗斯科学家报道了在经过长期氧化的聚丙烯体系中发现了室温超导体[11]，其超导转变温度达 300K，但是没有看到后续报道，成为孤证。不过这种高分子材料掺杂得到超导材料的思路和超导陶瓷合金材料的思想很接近。2001 年，美国贝尔实验室宣布研制出超导性能的塑料，该材料用氧化铝合金制成一种金属薄片，并在其上涂一层聚噻吩薄膜，当热力学温度达 4K 时，在它们形成的电场中，电子可以无损耗地通过聚噻吩薄膜，这表明聚噻吩具有超导的特性[12]。在当时认为，该成果可能为超导研究开辟新的途径，具有重大的科研和商业价值，但是后来因为其他科学家无法重现这一试验结果而受到质疑。根据美国贝尔实验室 Little 的设想，有机超导的模型由一个高导电性的主链和有较低的电子激化能级且有较大极化率的侧链组成。在导电高分子没有发现之前，高电导性的主链无法实现。现在，导电高分子材料经过 30 多年的发展，其电导率大大提高，利用导电高分子材料构建高导电性的主链成为可能，这也为超导高分子的研究提供了一条新思路。

总之，超导高分子材料的研究属于前沿的交叉学科，而交叉学科往往蕴藏着科学发现的"金矿"。虽然超导高分子材料从理论上讲具有广阔的应用前景，但对于超导高分子材料的研究报告一直处于零散的状态，特别是有机超导高分材料偶尔有报道，说明其实验的数据结果等没有得到广泛的认可。一方面说明超导高分子

材料研究的难度,另一方面也说明超导高分子材料研究有很大的发展空间。

1.3　导电高分子的合成与掺杂

1.3.1　导电高分子的合成

导电高分子的合成方法可以分为十类:化学聚合(chemical polymerization)、电聚合(electropolymerization)、光化学聚合(photochemical polymerization)、易位聚合(metathesis polymerization)、乳液聚合(emulsion polymerization)、包接聚合(inclusion polymerization)、固态聚合(solid-state polymerization)、等离子体聚合(plasma polymerization)、热解(pyrolysis)和可溶性前体合成(soluble precursor polymer preparation)等。其中主要是化学聚合法,其次是电聚合法。可溶性前体合成法主要用于合成聚对苯乙烯。

1. 化学聚合法

化学聚合法是在有机介质或水溶液中用氧化剂使单体氧化聚合。在化学聚合法中,单体分子在氧化剂的作用下,发生氧化偶联聚合反应,生成高分子化合物。反应首先生成二聚物,二聚物再生成三聚物,并逐渐长大,反应过程中有活性的阳离子自由基产生。常用的氧化剂有过硫酸盐、重铬酸盐、双氧水、高氯酸盐等;水溶液一般是含有硫酸、盐酸、氟硼酸或高氯酸的酸性溶液。单体的浓度、氧化剂的性质、氧化剂与单体的比例、聚合温度、聚合气氛、掺杂剂的性质及掺杂程度等诸多因素将影响导电高分子的物理和化学性质。化学聚合的优点:制备方法简单,所得到的产物大多数是导电高聚物粉末,适宜大批量工业生产。

2. 电聚合法

电聚合法是在电场作用下电解含有单体的溶液而在电极表面获得导电高分子。在电聚合法中,单体分子在阳极的氧化作用下,发生氧化偶联聚合反应,生成高分子化合物。这一方法采用外加电位作为聚合反应的引发核反应驱动力,在电极的表面进行聚合反应并直接生成导电高分子膜,可在掺杂的过程中定量控制掺杂剂的量,所得产物可以直接进行电化学研究。一些单体氧化聚合峰电位见表 1.4。该表中的数值也可供研究化学聚合反应时参考。从表中所列数据可以看出,三聚体的聚合电位小于二聚体,二聚体的聚合电位小于单体。这种规律说明,一旦聚合电位升高到能使单体发生电聚合反应时,聚合物的大分子链将会很快增加。氧化聚合峰电位越低,说明电聚合反应或化学聚合反应越容易进行。在电聚合反应中生成的共轭高分子化合物已在反应过程中被质子酸掺杂或阳极氧化掺杂,因

而具有导电性，这也是电聚合反应能够连续不断进行的理由。

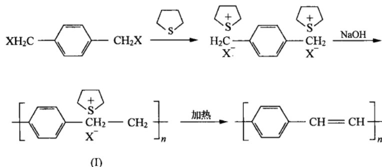
表 1.4　一些杂环单体和芳香族单体的氧化聚合峰电位(V/SCE)[13]

吡咯	二吡咯	三吡咯	噻吩	二噻吩	三噻吩
1.2	0.55	0.26	2.07	1.31	1.05
薁	吡啶	咔唑	芴	荧蒽	苯胺
0.91	1.3	1.82	1.62	1.83	0.71

电聚合导电高分子有许多优点，主要表现在反应条件易于控制，产品纯度高，机械性能和导电性良好等。目前，用于电聚合导电高分子的主要方法有循环伏安法、恒电位法、恒电流法、脉冲极化及各种手段的复合。循环伏安法制得的导电高分子具有质地均匀、电活性高、氧化还原可逆性优良。膜生长易控制、膜与基体材料结构牢固、以及可获得自支撑膜等优点。由于聚合过程不需要引入氧化剂，因此，电聚合法具有清洁环保的特点。

3. 可溶性前体合成法

聚对苯乙烯的可溶性前体合成的反应历程如下：



其中卤素 X 可以是 Br 或 Cl，四氰噻吩可以用二甲基硫醚或二乙基硫醚代替。前体聚合物(I)可以溶于水，用渗析法除去此前反应中生成的 NaX，浇铸成膜或旋涂成膜后，在 150～350℃下真空加热处理，即转化为最终产物聚对苯乙烯。

1.3.2　导电高分子掺杂

掺杂[14]是目前提高共轭导电高聚物材料导电性的重要方法。“掺杂”实际上是一种在共轭结构高聚物中发生的电荷转移或氧化还原反应。由于共轭高聚物中的 π 电子有较大的离域范围，既能表现出足够的电子亲和力，又能表现出较低的电子离解能，因而视反应条件，高分子链可能被氧化(失去或部分失去电子)，或被还

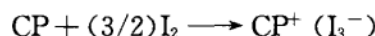
原(得到或部分得到电子)，从而发生 p 型掺杂或 n 型掺杂。导电高聚物的载流子是由孤子、极化子和双极化子等构成。许多导电聚合物经氧化还原、离子化或电化学等手段进行掺杂后，会具有较高的导电性。也就是说，要使它们表现出导体或半导体的特性，前提是使它们的共轭结构产生某种缺陷，用物理学的说法，就是对本征结构加以激发。导电聚合物的掺杂可通过给体或受体的电荷转移、电化学氧化还原、界面电荷注入等手段来实现。

1. 化学掺杂

最初发现的导电聚乙炔就是通过化学掺杂实现的。聚苯胺的质子酸掺杂也是化学掺杂的一种。碱式聚苯胺共轭链上的氮原子可以与质子酸中的质子相结合，使质子上的正电荷离域到聚苯胺的共轭链上形成 p 型掺杂的聚苯胺链，同时质子酸中的阴离子成为对阴离子。聚苯胺的这种质子酸掺杂特性为制备导电聚苯胺和可溶性导电聚苯胺提供了方便。

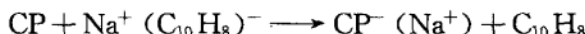
化学掺杂包括 p 型掺杂和 n 型掺杂两种。

① p 型掺杂



$$CP + (3/2)I_2 \longrightarrow CP^+\ (I_3^-)$$

② n 型掺杂



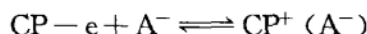
$$CP + Na^+\ (C_{10}H_8)^- \longrightarrow CP^-\ (Na^+) + C_{10}H_8$$

其中 CP 代表共轭聚合物。

2. 电化学掺杂

电化学掺杂是通过电化学反应来实现导电聚合物的掺杂。许多共轭聚合物在高电位区发生电化学 p 型掺杂/脱掺杂过程，在低电位区又可发生电化学 n 型掺杂/脱掺杂过程。但有些导电聚合物因其发生 n 型掺杂的电位太低（<3.0V/SCE），而无法观察到 n 型掺杂/脱掺杂反应。

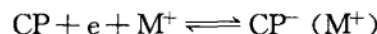
发生电化学 p 型掺杂反应时，共轭链被氧化，价带失去电子并伴随对阴离子的掺杂：



$$CP - e + A^- \rightleftharpoons CP^+\ (A^-)$$

其中 $CP^+(A^-)$代表主链被氧化的对阴离子 A^- 掺杂的导电聚合物。

发生电化学 n 型掺杂反应时，共轭链被还原，导带得到电子并伴随对阳离子的掺杂：



$$CP + e + M^+ \rightleftharpoons CP^-\ (M^+)$$

其中 $CP^-(M^+)$代表主链被还原的对阳离子 M^+ 掺杂的导电聚合物。

导电聚合物的这种可逆的电化学掺杂/脱掺杂特性以及伴随的颜色变化，使其有可能被用作电池、电化学超电容的电极材料或电致变色的电极材料。

3. 界面电荷注入掺杂

在电场的作用下，在聚合物半导体器件中，如聚合物发光二极管(LED)和聚合物场效应管(FET)，电荷可以直接从金属电极通过接触面注入到共轭聚合物，形成共轭聚合物的电荷“掺杂”。空穴注入共轭聚合物的价带形成p型掺杂，电子注入形成n型掺杂。电荷注入掺杂在制作聚合物半导体电子器件和光电子器件中有重要应用，如利用聚合物FET技术，通过电荷注入掺杂可以观察到导电聚合物的“超导”现象[15]。

1.4 导电高分子的导电机理

1.4.1 电子导电机理

与金属导体不同，有机高分子材料以分子形态存在。有机化合物中电子种类主要有σ电子和π电子。σ电子是成键电子，键能较高，离域性很小，被称为定域电子；π电子是两个成键原子中p电子相互重叠后产生的。当π电子孤立存在时具有有限离域性，电子可以在两个原子核周围运行。在电场作用下π电子可以在局部做定向移动，随着π电子共轭体系的增大，离域性显著增加。

根据电导率，高分子还不能被称为导体，只能称其为半导体(见图1.1)。因为其导电能力仍处在半导体材料范围，原因在于纯净的或未“掺杂”的聚合物分子中

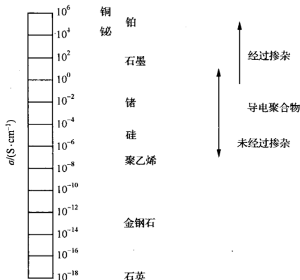


图1.1 常见材料和导电聚合物的电导率范围

各 π 键分子轨道之间还存在着一定的能级差；而在电场力作用下，电子在聚合物内部迁移必须跨越这一能级差，这一能级差的存在使得 π 价电子还不能在共轭聚合物中完全自由跨键移动。因而其导电能力受到影响。未经“掺杂”的电子导电聚合物的导电能力与典型的无机半导体锗、硅等相当。在导电能力方面与金属导体还有一定距离。

导电原理：电子导电聚合物的特征是分子内含有大的共轭 π 电子体系。随着 π 电子共轭体系的增大，离域性增强，当共轭结构达到足够大时，化合物才可提供电子或空穴等载流子，在电场的作用下，载流子可以沿聚合物链作定向运动，从而使高分子材料导电。所以说有机高分子材料成为导体的必要条件是：应有能使其内部某些电子或空穴具有跨键离域移动能力的大 π 键共轭结构。

有机化学和半导体科学分别利用分子轨道理论和半导体能带理论来解释能级差 。在聚合物链状结构中，每一个结构单元$\leftarrow$CH$\rightarrow$中的 C 原子外层有 4 个价电子，其中有 3 个电子构成 3 个 sp^3 杂化轨道，分别与 H 或相邻的 C 原子形成 σ 键，剩下一个 p 电子 。即每一个—CH—结构单元 p 电子轨道中只有一个电子，如图 1.2 所示，这是一个半充满能带，是非稳定态 。因为根据分子轨道理论，每个轨道上只有填充两个自旋相反的电子才能处于稳定态 。所以相邻的 p 电子趋向于互相重叠形成一个成键轨道 π 和一个空轨道 π*，由于它们的能级不同，使原有 p 电子能带分裂为一个全充满带和一个空带，如图 1.3 所示 。两个能带之间存在较大的能隙，p 电子只有越过这个能级差才能进行导电，能级差的大小决定了共轭型聚合物的导电能力高低，正是这个能级差的存在决定了聚合物不是一个良导体而是半导体。现代结构分析证明相邻的两个键的键长和键能是存在差别的，即有能带分裂 。相邻的 C H 基团彼此相向移动，形成了长、短键交替排列的结构，称为 Peierls 畸变。

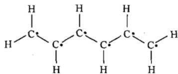


图 1.2　分子结构式

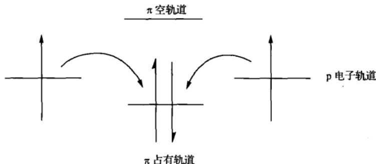


图 1.3　分子共轭体系中能级分裂示意图

在半导体理论中，主要考虑电子与晶格之间的相互作用，绝缘体中电子能量表现为连续的分布，形成价带（填充轨道）和导带（空轨道），价带和导带之间存在能隙 E_g，如图 1.4 所示。E_g 表示激发一个电子从价带到导带的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁必需的能量。所以基态中的电子只有取得 $\geqslant E_g$ 的能量才能跃迁到导带，成为可迁移的自由电子，从而发生电导 。而金属中价带仅被电子填充一半，Fermi 能量位于其顶部，在高于绝对零度的温度下，Fermi 能级的电子非常容易进入空轨道，从而进行导电(Fermi 能是金属基态中最高被填充轨道的能量)。

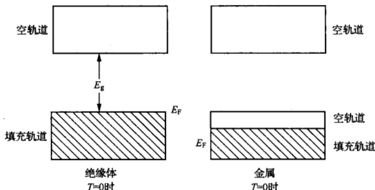


图 1.4　绝缘体和金属中的能带示意图

导电高分子是由具有共轭 π 键的高分子经化学或电化学“掺杂”使其由绝缘体变为导体或半导体的一类高分子材料[15]。其结构特征是：由高分子链和与链以非键结合的一价阴离子或阳离子共同组成。所以，它不仅具有金属导体、半导体的特性，还有高分子的可分子设计、结构多样化、可加工和密度小的特点，因此有着优异的物理、化学性能和广阔的应用前景。从广义的角度来讲，导电高分子可归为功能高分子的范畴。

导电过程是载流子在电场作用下定向运动的过程。高分子材料要能导电，必须具备两个条件[16]：一、大分子的分子轨道能强烈地离域，产生足够数量的载流子（电子、空穴或离子等）；二、大分子链内和链间要能形成导电通道。导电高分子的导电机理既不同于金属又不同于半导体，金属的载流子是自由电子，半导体的载流子是电子或空穴，而导电高分子的载流子是“离域”电子和由掺杂剂形成的孤子、极化子、双极化子等[17]。按照 Peierls 不稳定性理论[18]，具有共轭大 π 键结构的聚合物，在理想状态下，电子在整个主链或共轭链段上离域，单体的分子轨道相互作用，最高占有轨道形成价带，最低空轨道形成导带。在不考虑热运动及光跃迁时，价带层完全充满，导带层全空，价带层与导带层之间存在能隙 E_g，两个能带之间的能级差形成了电子移动的阻力，其大小决定了共轭型聚合物导电能力的高低。掺杂过程相当于把价带中一些能量较高的电子氧化掉，从而产生空穴（阳离子自由基）。

与经典能带理论不同的是,阳离子自由基并不完全离域,只是在邻近的聚合物片段上实现离域化,其能量介于价带层与导带层之间。由于阳离子自由基以极化周围介质的方式来稳定自己,因此也称为极化子。如果对共轭链进行重掺杂,则可能在极化子的基础上形成双极化子(离子自由基)或双极子带(双离子)。极化子和双极化子可通过双键迁移沿共轭链传递,从而使聚合物导电。

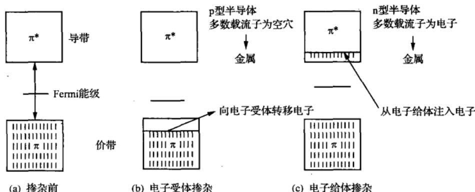


图 1.5　掺杂引起的能带变化示意图

按照能带理论[19],能带区如果部分填充,就可以产生电导,因此减少价带中的电子(p 型掺杂)或向空带中注入电子(n 型掺杂),都可以实现能带的部分填充,而产生导电现象。因此,掺杂是提高共轭聚合物电导率的重要方法,其能带模式如图 1.5 所示。对于图 1.5(a),导带是空的,E_g 值比较大,在常温下难以把电子从价带激发到导带,显绝缘性;图 1.5(b)中,由于减少了价带中的电子,使价带成为导带,从而表现出导电性;图 1.5(c)中,向导带中注入电子,导带中有了自由电子而产生电导现象。这一能级差 E_g 决定了共轭聚合物的导电能力高低。通过计算聚合物的离子化势、带宽和带隙,发现离子化势越低,带宽越大,带隙越窄,聚合物的共轭性越好。理论研究结果表明,导电高分子主链共轭性越好越有利于 π 电子的离域,增加载流子的迁移率,提供导电通路,从而提高电导率。

1.4.2　离子导电机理

离子导电聚合物是以正、负离子为载流子的导电聚合物。离子导电过程是在外加电场的作用下,由离子载流子的定向移动来实现的。离子导电与电子导电不同,因为离子的体积比电子大得多,不能在固体的晶格间自由移动,所以在离子导电过程中,离子体积是影响导电能力的主要因素之一。大多数离子导电介质是液态的,因为离子在液态中比较容易以扩散的方式定向移动。所以作为离子导体必

须具备两个条件：①具有可定向移动的离子；②具有溶剂化能力。

（1）非晶区扩散传导离子导电　无论是线型、分枝型还是网状聚合物，完整的晶体结构是不存在的，基本属于非晶态或者半晶态。离子导电聚合物的导电方式主要属于非晶区扩散传导离子导电，即非晶区传输过程。如同玻璃等无机非晶态物质一样，非晶态的聚合物也有一个玻璃化转变温度 T_g。在 T_g 以下时，聚合物主要呈固态晶体性质，处在冻结状态，离子不能在聚合物中作扩散运动，几乎没有导电能力。当在 T_g 以上时，聚合物的物理性质发生显著变化，类似于高黏度的液体，有一定的流动性，聚合物中含有的小分子离子在电场作用下，在其内部作一定程度的定向扩散运动，从而具有导电性。且随着温度提高，聚合物的流变性等性质愈显突出，离子导电能力也得到提高，但其机械强度有所下降。

（2）自由体积导电理论　虽然在玻璃化转变温度以上时聚合物呈现某种程度的"液体"性质，但是聚合物分子的巨大体积和分子间力，使聚合物中的离子仍不能像在液体中一样作自由扩散运动，聚合物本身呈现的仅仅是某种黏弹性，而不是液体的流动性。自由体积理论(free volume theory)认为：在一定温度下聚合物分子要发生一定幅度的振动，其振动能量足以抗衡来自周围的静压力，并在分子周围建立起一个小的空间来满足分子振动的需要，振动所形成的这个小空间被称为自由体积 V_f。当振动能量足够大时，自由体积会超过离子本身体积 V，可能会互换位置而发生移动。如果施加电场力，离子将会定向运动，从而产生电流。根据统计计算表明，自由体积超过离子体积的概率 P 可表示为：

$$P = \exp(-V/V_f)$$

自由体积理论揭示了聚合物在玻璃化转变温度以上时，分子的热振动在聚合物内部创造了一些小空间，使得在聚合物大分子间存在的小体积物质(分子、离子或原子)的扩散运动成为可能。自由体积越大，越有利于离子的扩散，从而增加离子的导电能力。

导电高分子的掺杂可以分为氧化还原掺杂和质子酸掺杂两类。绝大部分导电高分子的掺杂过程伴随电子得失，因而属于氧化还原掺杂，导电高分子的掺杂可以通过化学和电化学两种方法来实现。唯有聚苯胺属于质子酸掺杂类型，因在其掺杂过程中没有电子得失。氧化掺杂或聚苯胺的质子酸掺杂时导电高分子的主链将带上正电荷，还原掺杂时导电高分子的主链将带上负电荷。为了使体系保持电中性，将分别会有对阴离子或对阳离子依附在高分子链上[20]。总之，电子导电是通过电子或空穴在大共轭 π 电子结构链上的离域来导电的；而离子导电是正负离子在电场作用下所做的定向运动产生的导电性。

1.5　导电高分子材料的应用

人们对导电高分子材料的研究起步较晚，但是由于其优良的性能和潜在的发展空间，特别是可以在绝缘体、半导体和导体之间进行变化，在不同的条件下呈现各异的性能，因而备受各国科学家的重视，发展非常迅速。尤其是复合型导电高分子材料，因其生产成本较低、简单易行，已经得到了广泛的应用，并展现了其广阔的应用前景[21]。导电高分子材料与金属材料相比，质量小、易成型、耐腐蚀性好、可选择的电导率范围宽、结构易变、具有半导体特性等。目前，主要用于导电材料、可充电电池电极材料、光电显示材料、屏蔽材料等方面。

1.5.1　导电材料

导电聚合物具有高导电率，理论上可以作为电力输送材料，但与金属相比，电导率较低，其化学稳定性较差，在电力输送方面的规模应用还有待于进一步改进性能。目前一种加压性导电橡胶（只有在加压时才表现导电性）作为一种压敏传感器被广泛应用于防爆开关、音量可变元件、医用电极、加热元件等方面。另外，导电高分子制成的透明轻质导电薄膜可用作电致发光面板、液晶和透明面板，测试仪器的防静电窗口等。

1.5.2　显示材料

导电聚合物在电极电压的作用下本身会发生电化学反应，使其氧化态发生变化，在氧化还原反应的同时，聚合物的颜色在可见光区发生明显改变，由此建立电压和颜色的对应关系。导电聚合物电显示器就是以电压和颜色的对应关系为依据制成的。与液晶显示器相比，这种装置的优点是没有视觉的限制。聚吡咯、聚噻吩和聚苯胺是显色性和稳定性均较好的电显示材料。

1.5.3　电极材料

与无机电极材料相比，导电聚合物作为电极具有很高的能量比，电压特性好。作为航空航天的可充电电池具有重大的研究意义。目前以导电聚合物为电极材料的二次电池主要有三种结构类型：n 型掺杂作阴极材料、p 型掺杂作阳极材料及不同氧化态的导电聚合物分别作阴阳极材料。以导电高分子材料作电极的蓄电池具有较高的电容量和能量密度，充电效率也较高，具有很大的开发潜力。但要投入实

际应用还需要进一步解决电解质及电池材料的稳定性问题。

1.5.4 电子器件

导电高分子材料在掺杂状态具有半导体或金属的电导性，在掺杂态时表现为绝缘体或半导体，而原来禁带宽度较大的仍为绝缘体，所以可以利用这些性质来制作二极管、晶体管及场效应晶体管等具有非线性电流-电压特性的电子元件加以利用。如聚苯撑乙烯及其衍生物与共聚物，因可溶解在一般的有机溶剂中，并具有较高的发光效率和可调节的发光颜色，若能解决其稳定性发光问题，将有望投入实际应用。

利用导电高分子成型后具有较高电导率的特点，已经成功研制并生产出商业化产品的导电高分子电容器，主要包括电解电容器和双电荷层电容器。应用导电高分子的电解电容器与传统电容器的不同之处是将一般电解电容器中的电解液换成了导电高分子材料，由于导电高分子电解电容器具有高频特性好、耐冲击、耐高温、全固体和体积小等特点，将替代传统的电解电容器，特别是在便携式和高频电器中有广阔的应用前景。双电荷层电容器是利用溶液电极和液体界面间所形成的数百埃以下厚度的双电荷层而制成的电容器。若增大电极表面积其容量会变得很大。由于导电高分子易加工成比表面积大的薄膜，成为双电荷层电容器可极化电极的理想材料。在日本，用聚苯胺导电材料制成的扣式双电荷层电容器容量高达2F、工作电压 5.5V、漏电电流小，已经被广泛应用于计算机、电视机、录像机、照相机或太阳能表等方面。

利用导电高分子制成的自限温发热材料是一种具有正温度系数的热敏电阻材料，可用于制备自限温加热器、过流保护元件，广泛应用于石化 、汽车、农业及医疗保健等诸多领域。具有半导体特性的导电高分子制成的发光二级管具有颜色可调、可弯曲、低成本等优点，如果发光效率及其寿命得到进一步提高，导电高分子二极管将会步入实用化。据报道，聚乙炔、聚吡咯及聚噻吩二极管已部分实现了商品化。

随着微量掺杂，导电高分子发生各种性质的变化，可用于制作有效掺杂物质的传感器方面。如制作气体传感器、检测 pH 的传感器、温度传感器等。目前用于制作各种生物传感器的研究正在进行之中。如在加压时出现导电性的加压性导电橡胶，已被广泛应用于防爆开关、音量可变元件、高级自动把柄、医用电极、加热元件等方面。

与液体电解质相比，离子导电聚合物应用到化学器件中具有无渗漏、无腐蚀、无挥发、能量密度和功率高等优点，虽然电导率不如液体电解质高，但由于聚合电解质可以制成薄而面积大的薄膜，可使两电极间的绝对电导值能满足实际需要。

1.5.5　电磁屏蔽材料

由于高掺杂度的导电高聚物的电导率高（$1\sim10^5$ S·cm^{-1}），对电磁波具有全反射的特性，即电磁屏蔽效应。可溶性高聚物还可以涂敷在绝缘的高聚物材料表面，起到电磁屏蔽的作用。导电高分子与力学性能高的聚合物材料复合后制成的仪器设备外壳，具有成型与屏蔽一体化。聚苯胺被认为是屏蔽电磁干扰最有希望的新材料。

1.5.6　隐身材料

与无机雷达波吸收材料相比，导电高聚物雷达吸收材料具有可分子设计、结构多样化、电磁参量可调、易复合加工及密度小等特点，是一种新型轻质的雷达吸波材料。但导电高聚物属于电损耗型的雷达吸波材料，如果能通过分子结构设计使其同时具备磁损耗特性，那么，该导电聚合物吸波材料会具有宽频带和高吸收率的特性，这正是解决导电聚合物实用化的关键。

1.5.7　金属防腐和防污

导电高分子聚苯胺和聚吡咯等在钢铁或铝表面可形成致密而均匀的薄膜，通过电化学防腐与隔离环境中的氧和水分的化学防腐共同作用，可有效地防止各种合金钢和合金铝的腐蚀。据报道，中国科学院长春应用化学研究所研制的含聚苯胺的防腐涂料在性能上已经达到国家富锌防腐涂料的标准，目前国外已经实用化的商业产品，已用于火箭、船舶、石油管道、污水管道中。

导电高分子材料还可以制成其他与我们日常生活密切相关的产品，如根据外界条件变化调节居室环境的智能窗户、发光交通标志和太阳能电池等，使人民生活的环境更加舒适。

1.6　导电高分子材料存在的问题及挑战

尽管导电高分子向世界预示了一个美好的明天，但在其研究开发过程中还存在许多有待解决的问题[22]。导电高分子发展至今仍然存在许多挑战，同时也为它的发展带来极好机遇。

（1）导电高聚物实用化的突破是导电高聚物领域兴衰的“瓶颈”　这是因为：①导电高聚物实用化的关键和难点之一是要在性能、价格和市场上与无机材料相

竞争;②由光、电、磁、水、热等引起的脱掺杂现象是导致导电高聚物不稳定的根本原因。为此,探索不经掺杂仍具有金属导电性是导电高聚物的难点;③改善导电高聚物的加工性能以及兼顾电学和力学性能是拓宽导电高聚物应用范围的关键。

导电高分子至今还没有彻底解决规模化应用问题。这曾经使导电高分子的研究在 20 世纪后期一度陷入低谷,但是 2000 年诺贝尔化学奖则肯定了导电高分子的前期基础性研究和理论性解释,同时也说明了导电高分子至今仍然是材料领域和高新技术领域的研究热点,而且近期的许多研究成果预示该领域将在 21 世纪的材料领域中起主导作用。

(2) 综合性能特别是电性能与合成金属的要求还有差距　如 20 世纪 80 年代初,聚乙炔的电导率在 10^3 数量级;1986 年高度取向聚乙炔使电导系数提高了一个数量级,达到 10^4 数量级;1988 年拉伸后的聚乙炔电导率达到了 10^5 数量级,接近铜和银在室温下的电导率。但是其综合电学性能与铜还有一定差距。

(3) 导电聚合物的基础研究仍需加强　首先,能带理论应用于导电聚合物有局限性。掺杂仍然不能真正实现"合成金属"的梦想,其原因是:目前导电聚合物的室温电导率离金属仍有 1～2 个数量级的差异;另外,导电高聚物的掺杂概念虽然不同于无机半导体,但它仍属于半导体的范畴,如能隙在 1.4～4.0eV 范围内,电导率-温度依赖性仍呈现半导体特性,以及掺杂后在 Fermi 能级形成杂质能级等。因此,探索类似金属的低能隙的导电高聚物以及新理论的创建和发展仍需要大力加强。

导电高分子在理论上还不完善,基本上仍沿用无机半导体理论和掺杂概念,需要从分子设计的角度重新实现合成金属的途径。就导电机理而言,导电塑料就是在塑料里掺杂半导体材料,其过程是一个简单的复合过程,而导电高分子的形成是一个分子合成过程,是本征导电。所以导电高分子不能称为"导电塑料",这两个概念有本质的区别。有机高分子可达到多高的导电水平?如何能达到更高的水平?这些涉及理论和技术的问题都需要认真进行研究。

(4) 随着电子技术的发展,器件尺寸的小型化和材料纳米化是当前电子器件的发展方向　导电高聚物在光电子器件中起着重要的作用。为此,导电高聚物在分子水平上"自构筑"的分子设计和合成,自组装为分子导线、分子线圈和分子器件的方法和技术;以及单分子、超分子结构的表征和性能测试方法的研究和最后分子导线、分子线圈和分子器件实用化研究等都是导电高聚物领域极具挑战性的前沿课题。

(5) 导电高聚物与生命科学的相关性是边缘的交叉学科　众所周知,人类感知如皮肤对光、电、热、压力的敏感,肌肉的伸缩,嗅觉(气味和味道),神经信号的存储和传递都与电信号有关。因此,预计有朝一日导电高聚物可用于"人造神经"、"人造肌肉"和"电子鼻"等。另外,最近的研究表明,导电高聚物可促进 DNA 的生

长和改性。显然，深入的研究有可能开辟全新的生物传感器和新的学科生长点。

在分子水平上，导电高分子的自构筑、自组装分子器件的研究还存在着不少问题，在最前沿的导电高分子生命科学研究上，最新研究发现DNA也具有导电性，可将导电高分子与DNA相结合，利用导电高分子来制造人造肌肉和人造神经，以促进DNA生长和修饰DNA。虽然可预测这将是导电高分子研究在应用上最重要的一个发展趋势，但人的所有感知，包括皮肤、肌肉、视觉、嗅觉等与电信号的关系目前还不十分明了，还需要进行深入探讨。

参考文献

[1] 宋心琦．2000年诺贝尔化学奖与导电高分子[J]．百科知识，2001，2：6-7.

[2] Shirakawa H，Louis E J，MacDiarmid A G. Synthesis of electrically conducting organic polymers：halogen derivatives of polyacetylene [J]. J Chem Commun，1977，16：578-580.

[3] Tsukamoto J，Takahashi A，Kawasaki K. Structure and electrical properties of polyanetylene yield in conductivity [J]. Synth Met，1990，29(1)：125-129.

[4] 万梅香．导电高分子[J]．高分子通报，1999，3：47-53.

[5] 李晓常，李世晋．导电高分子的进展[J]．化工进展，1992，5：6-10.

[6] 王国建，刘琳．特种与功能高分子材料[M]．上海：中国石化出版社，2004.

[7] 乔永生，沈腊珍．有机导电高分子材料的导电机制[J]．山西广播电视大学学报，2005，45(2)：104-105.

[8] 敬松．结构型导电高分子材料[J]．四川化工，1990(2)：32-34.

[9] Tonoyan A O，Davtian S P，Martirosian S A. High-temperature superconducting polymer-ceramic compositions [J]. J Mater Process Technol，2001，108(2)：201-204.

[10] Greene R L，Grant P M，Street G B. Low-temperature specific heat of polysulfur nitride，$(SN)_x$[J]. Phys Rev Lett，1975，34：89-92.

[11] Enikolopyan N S，Grigorov L N，Smirnova S G. Possible superconductivity near 300K in oxidized polypropylene [J]. Mater Lett，1989，49(6)：371-375.

[12] Schon J H，Dodabalapur A，Bao Z. Gate-induced superconductivity in a solution-processed organic polymer film [J]. Nature，2001，410：189-192.

[13] 王献红，王佛松，朱道本．有机固体 [M]．上海：上海科学技术出版社，1999：274-296.

[14] 陆珉，吴益华，姜海夏．导电聚苯胺的特性及应用[J]．功能材料，1998，29(4)：354-356.

[15] Matveeva E S，Patil R C，Gonzalez-Tejera M J. Optical evidence of electrochemical modification of polyaniline induced by trtra-fluoro-hydroquinone [J]. Synth Met，2000，123：344-348.

[16] Epstein A J，Macdiarmid A G. Structure，order and the metallic state in polyaniline and its derivatives [J]. Synth Met，1991，41-43：601-606.

[17] 李英，赵地顺．导电高分子材料[J]．河北科技大学学报，2000，21(2)：9-12.

[18] 殷敬华，莫志深．现代高分子物理学(上册) [M]．北京：科学出版社，2001：16-35.

[19] 景遐斌，唐劲松，王英等．掺杂态聚苯胺链结构的研究[J]．中国科学B辑，1990，1：15-21.

[20] 袁新华，徐红星，魏贤勇．芳香族电子导电高分子的应用和进展[J]．高分子材料科学与工程，2001，5：26-28.

[21] 钟代英．导电高分子材料[J]．西安邮电学院学报，1996，1(4)：30-37.

[22] 张文根，张学英．导电高分子的应用展望[J]．上海化工，2001，26(7)：24-26.

第2章　聚苯胺的结构及基本性质

2.1　聚苯胺的概述

自1862年Letheby首次研究聚苯胺以来，一百多年中聚苯胺的研究发展经历了三个阶段[1]：

(1) "苯胺黑"本质的讨论　20世纪初，Willstatter和Green对苯胺氧化产物的本质展开了激烈的争论。前者将苯胺的基本氧化产物和缩合产物统称为"苯胺黑"，而Green分别以H_2O_2，$NaClO_3$为氧化剂合成了五种具有不同氧化程度的苯胺八隅体，基于颜色变化、元素分析和溶解性实验，他提出苯胺的基本氧化产物(八隅体)不是"苯胺黑"，而是形成"苯胺黑"的中间产物，并分别命名为：Leucoemeraldine，Emeraldine等。这种命名至今仍在使用。

(2) 有机半导体的开发　20世纪60年代末，Jozefowicz等采用过硫酸铵为氧化剂制备出电导率为10 $S \cdot cm^{-1}$的聚苯胺。研究表明，聚苯胺具有质子交换、氧化还原和吸附水蒸气的性质。他们还组装了以聚苯胺为电极的二次电池。但这一研究成果当时并未引起人们的注意。

(3) 导电聚合物研究的热点　聚苯胺是一种典型的导电聚合物，因其具有多样的结构，较高的电导率，独特的掺杂机制，优异的物理性能，良好的环境稳定性，且原料廉价易得，合成方法简便等优点，而成为导电聚合物研究的主流和热点。

在众多的导电高分子材料中，聚苯胺是一种具有共轭电子结构的本征型导电高分子，是最容易实现广泛应用的导电高分子材料。但是聚苯胺的电导率是比较偏低的，这一缺点又大大限制了聚苯胺的广泛应用。虽然国内外的研究人员不断努力提高掺杂态聚苯胺的电导率，例如采用混合酸、高分子酸等对聚苯胺掺杂以及二次掺杂等手段，也不时有电导率高于普通掺杂聚苯胺数个数量级的高电导率聚苯胺合成的报道，但是由于影响聚苯胺电导率的因素颇多，用普通化学氧化原位聚合合成的掺杂态聚苯胺，其电导率通常只能达到10^{-4}～10 $S \cdot cm^{-1}$的范围[2,3]。

2.2　聚苯胺的结构

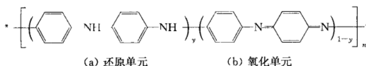
聚苯胺的性质和性能主要取决于其结构，而聚苯胺的结构很大程度上依赖于合成方法和掺杂条件，下面首先概述导电聚苯胺的结构，继而对聚苯胺的合成、掺

杂、性质及应用进行较为详细的介绍。

2.2.1　聚苯胺的分子结构

1. 本征态聚苯胺的分子结构

按照 MacDiarmid 提出的结构模型，规整的聚苯胺分子结构[4~6]是一种头-尾连接的线型高分子，本征态聚苯胺由还原单元 $\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}\right)$ 和氧化单元 $\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}\right)$ 构成。其大分子链的重复结构单元的各种结构形式可以统一用图 2.1 表示[6]：

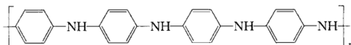


(a) 还原单元　　(b) 氧化单元

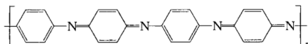
图 2.1　本征态聚苯胺的分子结构(结构模型)

在图 2.1 所示的结构模型中，聚苯胺是由还原单元和氧化单元两部分组成，y ($0\leqslant y\leqslant 1$)用于表征聚苯胺的氧化-还原程度，n 为结构单元数(聚合度)。由图 2.1 可知：①聚苯胺链结构中的还原单元是“苯—苯”连续形式，氧化单元是“苯—醌”交替形式；②聚苯胺可以看成是苯二胺单元和醌二亚胺单元的共聚物，随着这两个单元比例的不同，聚苯胺显示出各种各样的氧化状态[7]；但不同于一般共聚物的是，聚苯胺的两个结构单元之间可以通过氧化还原反应相互转化[4]。

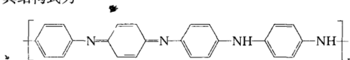
随着图 2.1 结构式中 y 在 0～1 之间任意变化，聚苯胺的结构变化多样，其组分、颜色、电导率随之变化。各种聚苯胺的氧化-还原态及对应的导电性能如表 2.1 所示[8~10]。在表中，典型的结构形式有三种：$y=1$、$y=0$、$y=0.5$，它们是可以稳定存在的聚苯胺的氧化态。当 $y=1$ 时，聚苯胺为完全还原型的全苯式结构(leucoemeraldine，LEB)，其结构式为



此时的聚苯胺为电绝缘体。当 $y=0$ 时，聚苯胺为完全氧化型的“苯—醌”交替结构(pernigraniline，PE)，其结构式为



此时的聚苯胺被称为最高氧化态[11]，也是电绝缘体。当 $y=0.5$ 时，即氧化单元数和还原单元数相等时，为苯醌比为 3∶1 的半氧化半还原结构(emeraldine base，EB)，其结构式为



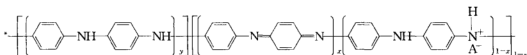
此时的聚苯胺被称为中性聚苯胺或中间氧化态、半氧化态[12]。在上述可稳定存在的氧化态中，只有中间氧化态聚苯胺($y=0.5$)能通过掺杂发生从绝缘态到导电态的突变，而在其他氧化态下电导率的跃迁程度没有这么大[13]。通常所说的本征态聚苯胺指的就是这种中间氧化态聚苯胺[14]。

表 2.1 聚苯胺的氧化-还原态及对应的导电性能

y	商品名称	类型	颜色	导电性能
1.00	无色翠绿亚胺	中性	无色(淡黄色)	绝缘体
1.00	无色翠绿亚胺	掺杂	无色(淡黄色)	绝缘体
0.75	原翠绿亚胺	中性	蓝色	绝缘体
0.75	原翠绿亚胺	掺杂	浅蓝色	半导体
0.50	翠绿亚胺	中性	深蓝色	绝缘体
0.50	翠绿亚胺	掺杂	绿色	金属态
0.25	苯胺黑	中性	蓝黑色	绝缘体
0.25	苯胺黑	掺杂	蓝色	绝缘体
0	全苯胺黑	中性	紫色	绝缘体
0	全苯胺黑	掺杂	蓝紫色	绝缘体

2. 掺杂态聚苯胺的分子结构

掺杂态聚苯胺的普通分子结构可以表示为[15]：



其中 A^- 是 1 价对阴离子(如 Cl^-)；x 是表示质子化程度的因子，代表聚苯胺的掺杂程度；y 表示聚苯胺的氧化-还原程度。当 $x=1$ 时，上述掺杂态聚苯胺的普通分子结构式与本征态结构式相同，表示聚苯胺未经掺杂。当 $x=0$ 时，上述掺杂态聚苯胺的普通分子结构式则转变为完全掺杂结构式。

关于聚苯胺的掺杂态结构模型，早期提出的极化子晶格模型如图 2.2 所示。

该模型认为导电聚苯胺中存在带电的极化子，电荷分布在芳环及 N 原子上，所有芳环带电是均匀的[7]。

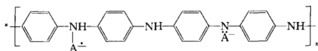


图 2.2　掺杂态聚苯胺的极化子晶格模型（A^- 为对阴离子）

事实上，通过研究聚苯胺及其衍生物在掺杂过程中的光谱变化，发现掺杂态聚苯胺中存在两种不同的氮和变体的苯式和醌式结构，正电荷不均匀地分布在氮和变体的苯式和醌式结构上，提出"四环苯醌变体模型"，该模型定性地描述了导电聚苯胺中电荷的分布，亚胺基氮原子上的正电荷部分地离域到胺基氮上，使得其周围电子云密度减小，内层电子结合能也有所升高[7]。

3. 聚苯胺不同结构间的转化

聚苯胺的不同结构之间在一定条件下可以互相可逆地转化，这也就是聚苯胺独特的氧化还原可逆性。几种典型结构及它们之间的相互转化汇总于图 2.3[10]。

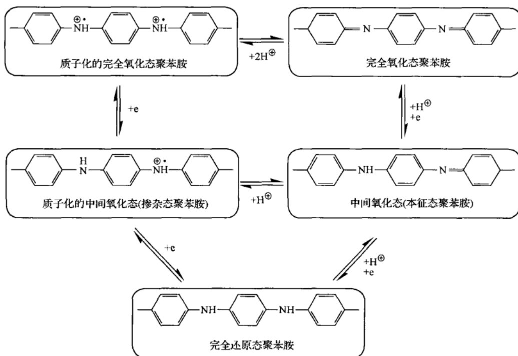


图 2.3　聚苯胺的不同结构以及它们之间的相互转变

在图 2.3 中所示的各种聚苯胺结构形式中，最重要的形式就是质子化的中间氧化态(掺杂态聚苯胺)，处于此状态的聚苯胺具有导电性，并呈现绿色，故又称为翠绿亚胺盐或聚苯胺盐(emeraldine base)[8]。这种掺杂态聚苯胺可以直接由苯胺单体的化学氧化聚合，并在质子酸中进行质子化掺杂而得到；也就是说对本征态聚苯胺进行质子化掺杂即可得到掺杂态聚苯胺，并伴随着颜色由深蓝色变为绿色(翠绿色、墨绿色)，电性能由绝缘性变为导电性。反过来，掺杂态聚苯胺在碱的直接作用下则可以转变为本征态聚苯胺。掺杂态聚苯胺在氧化作用更强烈的情况下，可以转变为质子化的完全氧化态聚苯胺；这种结构形式呈现蓝色，可能具有导电性，并且在碱作用下会转变成紫色、电绝缘性的完全氧化态聚苯胺。本征态聚苯胺还可以还原成无色、电绝缘性的完全还原态聚苯胺[10]。

2.2.2 聚苯胺的几何构型

Barta 等[16]曾从量子化学理论计算得到了中间氧化态聚苯胺的结构图。根据他们的计算和实验结果，C—N—C 键的夹角约为 125°，不是通常认为的 180°。各个芳香环均偏离基准面，其与基准面之间的夹角为图 2.4 中 T 的数值；聚苯胺属于反式构型，是一个不完全的锯齿状线形结构[17]。我国学者万梅香等的研究还表明掺杂态聚苯胺具有与本征态聚苯胺类似的构型[18]。

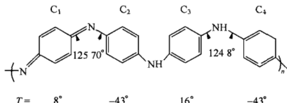


图 2.4 中间氧化态聚苯胺的几何结构

1) 聚苯胺的凝聚态结构

凝聚态结构指高聚物中分子链的排列和堆积结构，它对高聚物的电导率、力学性质、传输性质等都有很大的影响[19]。在不同的合成条件下直接反应得到的掺杂态聚苯胺或本征态聚苯胺可以有一定的结晶度，即颗粒中既有晶态结构，也有非晶态结构。但通过热处理、溶剂抽提、成膜拉伸等加工方法可以将其中的非晶态结构转化为晶态结构。无机酸掺杂的聚苯胺一般具有较高的结晶度，而大分子有机酸掺杂的聚苯胺多为非晶态结构。

2) 聚苯胺的远程结构

聚苯胺分子链的共轭程度及链的互相堆积方式决定了聚苯胺的宏观导电性，而这二者和链的构型、构象密切相关。本征态聚苯胺含有苯式、醌式两种单元，其

中醌式结构的存在使聚苯胺链具有顺反异构。醌式单元掺杂后的 N 原子杂化方式发生变化，正电荷在链上发生部分离域，使链中各单元结构趋于单一，链呈锯齿状[20~22]。

不管本征态还是掺杂态，聚苯胺都不是平面结构，环与环之间有一定的夹角。由于链构象不同，在不同条件下共轭程度完全不同，所以聚苯胺链的伸展程度变化很大，这就使得链的堆积方式不同。事实上，伸展的链结构产生的高共轭程度和紧密的链间堆积，将有利于电荷在链内、链间传输，从而得到高电导率的聚苯胺。

聚苯胺经拉伸取向后，拉伸方向的电导率将会大幅度增加，同时横向电导率也有一定程度的提高，说明聚苯胺链的伸展结构不仅有利于链内电导率的提高，而且也有利于链间电荷的传输[23]。随着聚苯胺由本征态向掺杂态过渡，这一现象十分突出。在不同的溶剂中，掺杂态聚苯胺具有不同的链伸展程度，这就使所得膜的导电性有明显差异。

2.3　聚苯胺的基本性质

2.3.1　可溶性

由于聚苯胺链强的刚性和链间强的相互作用，它的可溶性极差，仅部分溶于 *N*,*N*-二甲基甲酰胺和 *N*-甲基吡咯烷酮，这就给聚合物的表征带来一定困难，同时也极大地限制了聚苯胺的应用。目前，科学家通过结构修饰(衍生物、接枝、共聚)、掺杂诱导、乳液聚合化学复合等方法获得可溶性或水溶性的导电聚苯胺，如在聚苯胺分子链上引入磺酸基团可得到水溶性导电聚合物[24]。美国的 UNIX 公司和 IBM 公司也相继用不同的方法制成了可溶的、水溶性的聚苯胺。

2.3.2　导电性

本征态的聚苯胺是绝缘体，经过质子酸掺杂或氧化可以使聚苯胺电导率提高近十个数量级。然而，聚苯胺的掺杂过程与其他导电聚合物的掺杂过程截然不同，通常导电聚合物的掺杂总是伴随着主链上电子的得失，而聚苯胺在用质子酸掺杂时，电子数不发生变化，只是质子进入聚苯胺链上使链带正电。作为平衡正负电荷进入聚苯胺分子链的对阴离子，可以是聚合体系中存在的任何阴离子，但其分子大小和亲溶剂性的优劣，将直接影响聚苯胺链的空间结构和材料的溶解性，并对产物的导电性和热稳定性产生影响。

经质子酸掺杂的聚苯胺又与碱反应，可变成绝缘体。这种掺杂、反掺杂反应在水相、有机相都可以进行，并且是可逆的。关于聚苯胺的质子酸掺杂机理和掺杂产

物的结构，主要有极化子晶格模型[25]和四环苯醌变体模型[26]。两者的共同特点是：掺杂反应是从亚胺氮的质子化开始，质子携带的正电荷经过分子链内部的电荷转移，沿分子链产生周期性的分布。但极化子晶格模型中电荷分布的重复单元包括两个芳环，而四环苯醌变体模型中的重复单元包含 4 个芳环。从能带的角度，掺杂在聚苯胺的能带中加入了杂质能带，从而降低了载流子激发能。电化学合成的聚苯胺由电极电位来控制氧化程度，所合成的聚苯胺的电导率与电极电位和溶液 pH 都有关系，聚苯胺的电导率与温度也有依赖关系，在一定的温度范围内服从 VRH[27]关系。

$$\delta = \delta_0 \exp[-(T/T_0)^{1/(1+d)}]$$

d 代表导电过程的维数；δ 为定域态长度，载流子迁移所需的能力（T_0）随质子化程度的增加而降低。无机酸掺杂聚苯胺的 d 一般为 1，即遵循一维 VRH 导电模型，热电动势和 ESR 研究也充分证明了这一点。但 CSA 等掺杂的聚苯胺间甲酚溶液所成的膜只在 $T<200K$ 时遵循 VRH 模型，当 $T>200K$ 时，电导率随温度变化反映了一定的金属特性[26]。

2.3.3　氧化还原可逆性

聚苯胺具有良好的化学氧化还原可逆性，在水/H^+ 体系的循环伏安图上有两组氧化还原峰[28]，分别位于 0.2V 和 0.7V 左右，其中第二组峰的可逆性和 H^+ 有关。这两组峰对应着两组氧化还原反应。此外，在 0.4V 左右，还常常出现一组氧化还原峰，很多研究者认为这是由于醌式结构对降解产物的氧化还原引起的[29]。伴随聚苯胺的氧化还原反应，聚苯胺的颜色经历着淡黄色—绿色—蓝黑的可逆变化，分别对应着聚苯胺的还原态、中间态和氧化态。

聚苯胺是一种 p 型半导体，其分子主链上含有大量的共轭 π 电子，尤其是用质子酸掺杂后形成了空穴载流子，当受强光照射时，即 $h\gamma > E_g$时，聚苯胺价带中的电子将受激发至导带，出现附加的电子-空穴对，即本征光电导，同时激发带中杂质能级上的电子或空穴改变其电导率，具有显著的光电转换效应。聚苯胺在不同的光源照射下响应非常复杂，与光强及聚苯胺的氧化态有密切关系，同时对光的响应非常迅速[30]。在激光作用下，聚苯胺表现显著的非线性光学特性，微微秒（ps）级光转换研究表明：聚苯胺具有较高的三阶非线性系数[31]。它可用于信息存储、调频、光开关和光计算机等技术上。

2.3.4　电化学性质及电致变色行为

聚苯胺在不同的氧化态之间能够进行可逆的氧化还原反应，氧化还原峰的峰

值电流和峰值电位随膜的厚度不同，而有一定的差异，阴极和阳极峰值电流与扫描速度的均方根呈线性关系。随溶液 pH 升高，聚苯胺膜的电活性降低，当 pH<3 时，其电活性逐步消失。当电位在－0.2V～10V/SCE 之间扫描时，聚苯胺膜的颜色由淡黄色（－0.2V）经黄绿色（0.5V）至暗紫红（0.8V），最后为蓝黑色（1.0 V）。呈现出完全可逆的电化学活性和电致变色效应。当电位扫描范围缩小到－0.15V～0.4V 时，其电致变色的重复次数可增加到 10^6。

导电聚苯胺具有良好的导电性、掺杂/脱掺杂性及相对较大的比表面，是一种理想的超电容器电极材料。对于聚苯胺电化学电容器，充放电进入正极的是阴离子，进入负极的是阳离子。水溶液[32]和非水溶液[33]中聚苯胺电化学电容器的研究已经取得了巨大的进展。结果显示，由导电聚苯胺构成的超电容器比电容可达到 $500F \cdot g^{-1}$以上，循环寿命长（一般大于 10^5 次），电容性能远好于由活性炭、炭气凝胶组成的超电容器。

2.3.5　光电性质及非线性光学性质

Genies 等[34]发现，聚苯胺在不同的光源照射下响应非常复杂，同光强及聚苯胺的氧化态有密切关系，同时对光的响应非常迅速。受光辐射时，聚苯胺可产生光电流，即聚苯胺具有光转换性质。Volkov 等[35]报道，当用 $50\mu s$ 闪现的白光辐照沉积在"金电极"上的聚苯胺膜时，可观察到快速的光响应（光电流约为 $20\mu A$），与在同样脉冲下的普通光二极管相当。在 800Å 的聚苯胺薄膜下可记录到 $0.15 \sim 0.25\mu A \cdot cm^{-2}$的光电流，研究表明聚苯胺具有较高的三阶光学非线性系数。万梅香[36]发现，其三阶非线性光学效应强烈地依赖于主链结构、链的取向和构象、掺杂程度以及压力和聚合条件等诸多因素。

2.3.6　微波吸收特性

高电导及高介电常数的聚苯胺在微波频段能够有效地吸收电磁辐射。吸收比例由式(2-1)决定

$$\tan\delta = \sigma/(\omega\varepsilon\varepsilon_0) \tag{2-1}$$

式中，σ 和 ε 为在 ω 频率下的电导率及介电常数。由于结晶程度、拉伸长度及掺杂程度不同，聚苯胺的 $\tan\delta$ 值也不同。当掺杂的聚苯胺处于无定形态时，其 $\tan\delta$ 最大。聚苯胺的这一特性已被用于远距离加热器及电磁屏蔽材料上。导电聚合物是一类新型的微波吸收材料，与传统颗粒结构的复合材料相比，导电聚合物具有许多优势。它们可在合成过程中直接结合在基体中或在基体表面上。它们的性能与磁性材料相同，但具有较低的表面质量，且材料的性能易于通过化学方法进行改变。

2.4 聚苯胺的能带结构分析

所有的固体物质都包含有大量的电子，但并非这些物质都具有导电性。在众多聚合物中，只有少数具有特殊分子结构的聚合物材料才能表现出或大或小的导电性。聚苯胺就是具有这种特殊结构的高聚物之一。

晶体的能带结构能够很好地解释许多物理现象，能带论的有效前提是物质中的载流子平均自由程要大于晶格常数，晶体中电荷输运机理与电子的交换作用及电子-声子相互作用性质有关。在无机半导体中，电子交换作用比电子-声子相互作用强，因而电子的行为很像准自由电子，只是偶尔受到散射，故电荷的输运是相干的。因此可以利用能带论来处理。

在有机半导体中，载流子自由程很短，大约是晶格常数的数量级，但是它们的迁移率也很小，这与无机晶体中自由程和迁移率情况相似，勉强可以自洽，所以电子输运仍是一种相干输运，能带论基本可以适用。由能带理论得出，并由测量所证实的一些材料的典型能带结构如图 2.5 所示：有机材料中载流子迁移速率小，有效质量大，能带窄，禁带宽，所以大部分有机半导体材料都是窄能带宽禁带材料。

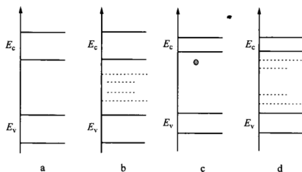


图 2.5 从无序至有序材料能带结构的转化图

晶体的能带结构是在“单电子近似”条件下得到的，该理论认为，各个电子的运动基本上是相互独立的，每个电子是在具有晶格周期性，且在由原子以及其他电子所建立的平均势场中运动。依据上述假设，在一维完整且无限大晶体的周期势场中，电子运动所遵循的薛定谔方程见式(2-2)

$$\hat{H}_0\psi_k(x) = E_k\psi_k(x) \tag{2-2}$$

式中，$\hat{H}_0 = \left[-\frac{\eta^2}{2m}\nabla^2 + V(x)\right]$ 为哈密顿算符，其中 $V(x)$ 为晶格的周期势，有 $V(x) = V(x+a)$，a 为晶格常数；$\psi_k(x)$ 为电子的波函数。

电子在晶格周期性势场中是哈密顿算符的本征函数，即布洛赫函数，为晶格周

期性函数与自由电子波函数之积(式(2-3))：

$$\psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx} \tag{2-3}$$

式中，$u_k(x)$ 具有与晶格相同的周期性；其中 k 为一维晶格周期性的量子函数，为实数。

由布洛赫函数导出的完整晶体的能带结构如图 2.5 所示，即存在严格的导带，价带以及不允许任何能带存在的禁带。

晶格可能在其表面，晶粒间界，位错及格点发生畸变，从而破坏理想的晶体周期性。一维晶格中一个电子在畸变(缺陷)区域内的薛定谔方程见式(2-4)

$$[\hat{H}_0 + U(x)]\psi(x) = E\psi(x) \tag{2-4}$$

式中，$U(x)$ 为缺陷产生的附加势；$\hat{H}_0$ 为完整晶格的哈密顿算符；$U(x)$ 值可能为正，也可能为负，电子相应地就可能受到缺陷态的吸引或排斥。由此可以推测式(2-4)的解应该是围绕缺陷定域态的波函数，电子能级便落在导带的下面(吸引势)或导带的上面(排斥势)。于是在禁带中产生了定域态，又称为缺陷能级。这些能级可能是分立的，也可能是连续的，但一般这些能级靠近导带底或价带顶，构成所谓的带尾如图 2.5 (b)所示。

普通固体物理学能成功地建立共价有序和共价无序固体的能带结构。对于高分子聚合物材料，由于分子链间相互作用弱，每个分子链自身构成一个相对独立的整体，应属于分子材料。就是高度结晶的聚合物中，也存在明显的非晶区，故不能形成理想的分子晶体材料。与完全有序的、靠共价键或离子键形成的无机材料相比，高聚物是弱键合的非晶态材料。将共价晶体(如硅)与分子晶体(如蒽)的能带结构(图 2.5 中(a)与(c))比较可知。硅晶体因原子间相互作用强，价带或导带宽，而蒽晶体因分子间相互作用弱，价带或导带窄，带宽一般为 0.1～ 0.5eV。事实上，可以借助杂化轨道之间的形成来描述分子内相互作用强的分子晶体的能带结构。无序材料或高分子聚合物的能带结构在一级近似下可用分子晶体的能带结构替代，也就是说，高聚物复合具有窄价带和导带的分子晶体的能垒(如图 2.5(d)所示)。

当图 2.5(d)所示的能带结构模型可以适用时，电子性载流子的产生主要可以分为以下两类：

① 价带中的电子被直接激发至导带(本征载流子的产生)；

② 为定域态能级所束缚的电子被激发至导带(非本征载流子的产生)；

热激发可以产生载流子，但是室温下热运动的能量仅为 0.0025eV，比一般聚合物中的禁带宽度小得多，因此常用光、电子束、X 射线等高能粒子来激发载流子。导电过程是载流子在电场作用下作定向运动的过程。高分子材料要能导电，必须具备两个条件：产生足够数量的载流子(电子、空穴或离子等)；大分子链内和链间

要能形成导电通道。导电聚合物的导电机理既不同于金属也不同于半导体，金属的载流子是自由电子，半导体的载流子是电子或空穴，而导电聚合物的载流子是“离域”π 电子和由掺杂剂形成的孤子、极化子或双极化子等[37]。

2.5 聚苯胺的导电机理

聚合物是由许多相同结构单元重复排列组成的长链大分子，其链上的电子运动可用一维固体的能带理论来描述。对于大多数聚合物而言，其链上的碳原子主要以 sp^3 杂化形成的 s 键相结合，形成价键饱和的分子链。由于 s 键的轨道重叠度大，成键电子的定域性强。并且大量 s 轨道重叠形成的成键能带与反键能带之间的带隙很宽，达到 8eV，因此一般的聚合物都表现为优良的绝缘体而不具有电化学活性。

杂化之后导电高分子链结构上存在着自由基离子，物理上习惯称它们为单偶极子，双偶极子或孤子，这类偶极子和孤子的存在及跃迁使高分子具有了导电性。导电高分子的导电性还取决于分子结构对偶极子的稳定作用。一般电子基团的存在对聚合物的偶极子具有稳定作用。因此，杂环芳香族导电高分子的电导率常常高于非杂环芳香族导电高分子的电导率。高度结构规整性的导电高分子具有高的导电性。

聚苯胺能够导电，其电导率决定于两个因素[38]：氧化程度和质子化程度。氧化程度影响聚苯胺分子链的共轭，聚苯胺中碳原子组成的分子链包含单键和双键的交替排列，即表现为共轭结构。这种结构中，碳原子以 sp^3 或 sp 杂化轨道成键，每个碳原子贡献一个或两个 p 电子形成 p 键。长链中的 p 轨道互相重叠形成能带，其中 p 成键轨道形成价带，p＊反键轨道形成导带。由于 p 键的定域性很弱，p 电子并不能束缚在某个特定的键上，而具有一定的离域化倾向，电子可发生跃迁从而导电。氧化程度一定时，电导率与质子掺杂密切相关，随掺杂量升高，电导率增加。

由于聚苯胺具有 p 电子共轭结构，其导电机理既不同于金属，又不同于无机半导体。对于导电聚苯胺包括孤子、极化子和双极化子等多种载流子。与无机半导体的情况相似，一旦对共轭聚合物进行掺杂，即掺入电子施主或电子受体，则聚合物的电导率急剧增加，能发生导电性质从半导体到金属的本质变化。掺杂的作用机理被认为是产生了不成对的 p 电子。这种 p 电子处于能隙中央的非键轨道能级之中，因而很容易作为施主或受主能级在导带或价带之间发生电子转移反应，而使聚合物碳链成为带电体。聚苯胺的导电性受许多因素的影响，除分子链本身的结构外，较重要的因素还有 pH 和温度。

2.5.1　导电机理

由于导电高分子是一维导体，因此其导电能力是各向异性的。平行和垂直于大分子链的方向电导率各不相同，比值可超过 20。这点类似于作为二维导体的石墨的情况：平行和垂直于石墨层面方向的电导率各不相同。其比值对于天然鳞片石墨和热解石墨可高达 10^4，对于人造石墨约为 1.2～1.4。而作为三维导体的金属的导电能力则是各向同性的。

由于导电高分子的分子质量总是有限的，各个大分子链之间存在结构上的不连续性，因此整个导电体系是不均匀的，存在链内电导率与链间电导率的差异，其中链间电导率远低于链内电导率。形象地说，导电高分子链为载流子提供了一个运动的高速公路，但链间的不连续性却使载流子的运动速度降了下来。整个导电高分子的宏观电导率取决于链内电导率和链间电导率的一个综合平均结果，但主要决定于链间电导率这个"瓶颈"。显然，导电高分子的分子质量越高，则大分子链之间的结构不连续程度就越小，链间电导率对宏观电导率的影响也就越小。

链内电导率取决于导电高分子的组成及特性。一般地说，导电高分子在分子结构上的缺陷越少、各结构单元排列越规整、掺杂程度越高，则链内电导率就会越高。如果导电高分子的主链中出现结构缺陷，则载流子的实际离域范围将会小于高分子链的链长，相当于降低了导电高分子的分子质量。各结构单元如果排列不规整，则会降低高分子链结构单元的重复周期性，增加了载流子运动的阻力。掺杂程度越高，则载流子的浓度越大。理论研究表明，导电高分子的链内电导率可以达到 $10^6 S\cdot cm^{-1}$，超过了金属铜的电导率($6\times10^5 S\cdot cm^{-1}$)。从这个理论数值来看，还有很大的余地来提高导电高分子的宏观电导率。

链间电导率与导电高分子链间排列的有序程度有关。如果大分子链上带有支链或相互间有交联的情况，则不利于导电高分子链间的紧密排列，会减小链间电导率。拉伸和结晶均有利于提高导电高分子链间排列的有序化程度，对提高电导产生的作用十分明显。例如聚乙炔、聚对苯撑乙烯在拉伸 3～6 倍后，沿拉伸方向的电导率提高了 1～2 个数量级。但垂直于拉伸方向的电导率变化不大。聚苯胺经二次掺杂提高结晶度后，电导率可以提高三个数量级。

根据孤子理论(SSH)，孤子、极化子和双极化子被视为导电高分子的载流子。载流子在材料中的定向迁移引起电导。电导率(σ)与载流子浓度(n)及迁移率(μ)成正比，即 $\sigma=en\mu$。载流子在高分子材料中的迁移产生了电流，实验证明它既不同于金属的自由电子，也不同于无机半导体中的电子和空穴，是一种全新的导电机理。

在共轭聚合物中引入大量载流子的方法称为掺杂，载流子在导电聚合物中的

迁移包含沿单一共轭体系运动和在共轭体系间的跃迁。在共轭体系中载流子运动所受的阻力很小，而在共轭体系之间载流子所受阻力往往很大，这取决于材料的宏观和微观结构。从微观角度来看，共轭主链并不是无限长的体系，在链上和端基都存在一些破坏共轭体系的缺陷，因而载流子的传导必然包含从一个共轭链段到另一个共轭链段的跃迁，以及在相邻聚合物共轭主链分子之间的跃迁。本征态导电高分子是准一维导体，因此其导电能力是各向异性的，即平行于分子链方向的电导率和垂直于分子链方向的电导率各不相同，它们之间相差可超过 20 倍[39]。

2.5.2 聚苯胺的导电模型

关于聚苯胺的导电机理有三种不同的模型：定态间电子跃迁-质子交换助于电子导电模型（PEACE）、颗粒金属岛模型（granular metal island model）、极化子和双极化子相互转化模型。

1）电子导电模型

质子交换助于电子导电模型是基于水的存在有利于聚苯胺导电的实验事实。Nechtschein 等[40]报道，真空干燥后聚苯胺的导电率随吸水量的增加而增大。将干燥的聚苯胺置于一定的蒸汽压下，其电导值随时间的增长而迅速增大，24h 后达到稳定。NMR 研究证实有两种类型的质子存在于聚苯胺中，分别对应于游离的和固定的吸附水。当将聚苯胺减压抽真空时，可观察到游离水的信号迅速下降，但突然引入重水时，其信号又显著增强，表明水分子在固定相和游离相之间存在交换作用。为解释这些实验现象，王利祥等[41]认为聚苯胺的导电过程是通过电子跃迁来实现的，即电子从还原单元迁移到氧化单元上。而电子发生跃迁的基本前提是水在单元之间交换，改变热力学状态。但这一模型只考虑到双极化子态，不适用于高掺杂时所形成的“极化子晶格”，显得有些不够完善。最近，电导率的频率依赖性研究结果否定了以上结论[42]。当将聚苯胺进行真空处理时，其声频电导值和介电常数均显著下降，类似直流电导的情况。但当频率在质子交换发生区间变化时，电导率基本不变，表明电子导电不依赖于质子在固相和液相中的交换。

2）颗粒金属岛模型

从分子链的尺度上看，聚苯胺掺杂后在禁带中形成杂质能级，从而使载流子易于跃迁，呈现金属性的导电。按照孤子理论，聚苯胺掺杂后，质子酸进入主链，形成高能量的双极化子。不稳定的双极化子又分解为单极化子，这些极化子在电场作用下产生定向移动，表现出导电行为。从宏观角度看，导电高分子链的各向异性及材料内部分子链的分布不均匀性会在材料内部形成“金属岛”。颗粒金属岛模型的提出基于如下的实验事实：

① 掺杂聚苯胺的电导与温度的关系符合式(2-5)[23]：

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{2-5}$$

② 中等掺杂程度的聚苯胺(掺杂率小于 30%)的 Pauli 磁化率随掺杂率的升高成线性增加[43]。这些现象被认为是由于不均匀掺杂产生的金属区和“非金属区”相分离的结果。充分掺杂的三维“金属岛”存在于未掺杂的绝缘母体中,若掺杂进一步使“金属岛”的尺寸稍微增大,形成新的“金属岛”。这种金属岛模型将整个导电体系视为由高电导率的金属区及包围在金属区周围的绝缘区所组成,宏观电导率与链内电导率及链间电导率有关。链内电导率取决于导电高分子的组成及本身的特性,链间电导率与导电高分子的链间排列有关。根据金属岛模型,在“金属岛”内,由于是有序的三维导体,其电导率取决于链内电导率;而在绝缘区,必须依靠“跃迁”或“隧道效应”来实现“金属岛”间载流子的传递。因而对某个导电高分子而言,链内电导率是导电体系所能达到的最高的宏观电导率,绝缘区的有序化程度直接决定了“跃迁”或“隧道效应”的难度,是整个导电体系宏观电导率提高的“瓶颈”。理论计算表明,“金属岛”内的电导率约为 250 $S \cdot cm^{-1}$,岛的尺寸约为 25 nm,与掺杂聚苯胺中结晶区的相关长度吻合[44]。最近,Nechtschein 等[45]采用脉冲和连续波技术用 ESR(电子自旋共振)研究了掺杂聚苯胺的自旋动力学,形象地描述了“金属岛”的形状,认为每个“金属岛”仅含有一个分子链。然而,目前有些实验现象似乎与“金属岛”模型相矛盾。

3) 极化子和双极化子相互转化模型

极子、极化子和孤子来自不同的简并态,但是它们之间存在着一定的内在联系,而且它们的物理实质都是能隙间的定域态,极子是孤子形成的稳定形式。因此,孤子是形成聚苯胺载流子的基本单元。聚乙炔的基态结构是简并态的,这个共轭缺陷在主链上迁移并不需要克服一定的势垒,故又被称为“孤子”。而聚苯胺具有非简并的基态,在其主链上形成的共轭缺陷不再是孤子,而是极化子。在聚吡咯电化学氧化和氧化掺杂时,观察到极化子的形成。当掺杂浓度较高时,形成的载流子以双极化子为主。王惠忠等[21]提出的掺杂态聚苯胺单极化子和双极化子相互转化的结构模型,比较合理地解释了聚苯胺的导电机理。从这一模型可以看出,掺杂态聚苯胺体系中,既有绝缘成分,也有各种导电成分,聚苯胺的链结构对导电性有很大影响。

2.5.3　导电与结构之间的关系

分子结构是决定高分子导电性的内在因素。掺杂态聚苯胺的宏观导电性是由聚苯胺链的共轭程度及链间堆积方式决定的。不管本征态还是掺杂态,聚苯胺都不是平面结构,相邻芳环之间有一定的夹角。因此,和其他高聚物一样,由于链构

象或构型不同，聚苯胺的链伸展程度变化很大，而不同伸展程度聚苯胺的不同堆积方式导致不同的凝聚态结构。伸展的链结构有利于高的共轭程度和紧密的链间堆积，从而有利于结晶和电荷的链内、链间传输，产生高电导聚苯胺。伸展的聚苯胺链结构可通过对聚苯胺薄膜或纤维进行拉伸来得到，也可通过选择掺杂剂/溶剂体系来实现。

2.5.4 聚苯胺的导电分析

共轭高聚物中材料的禁带宽度 $E_g \gg 0.025\mathrm{eV}$，使电子在常温下从 π 轨道跃迁到 $\pi *$ 轨道较为困难，因而电导率很低，常常显绝缘性。聚苯胺经掺杂后，在禁带中形成杂质能级，从而使载流子易于跃迁。从孤子理论来考虑，聚苯胺掺杂后，质子酸进入主链，形成高能量的双极化子，不稳定的双极化子又分解为单极化子，靠这些极化子的移动来导电。金属岛模型充分考虑到导电高分子的各向异性及内部的不均匀性，认为整个导电体由高电导率的金属区及包围在金属区周围的绝缘区组成。宏观电导率与链内电导率及链间电导率有关。链内电导率取决于导电高分子的组成及本身的特性，链间电导率与导电高分子的链间排列有关。在金属区内，因是有序的三维导体，电导率取决于链内电导率；在绝缘区，必须依靠"跃迁"或"隧道效应"来传递载流子。因此对一定的导电高分子而言，链内电导率是导电体系所能达到的最高的宏观电导率，绝缘区的有序化程度直接决定了"跃迁"或"隧道效应"的难度，是整个导电体系宏观电导率的"瓶颈"。

参 考 文 献

[1] 王利祥，王佛松．导电聚苯胺的研究进展：合成链结构和凝聚态结构[J]．应用化学，1990，7(5)：1-10.

[2] Cao Y, Smith P, Heeger A J. Proceessible forms of electrically conductive polyaniline. U S Patent: 5624605, 1997.

[3] 范俊华，万梅香，朱道本．可溶性导电聚苯胺的研究进展[J]．高分子通报．1997，3：22-28.

[4] 殷敬华，莫志深．现代高分子物理学[M]．北京：科学出版社，2001.

[5] Heeger A J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials [J]. Synth. Met., 2002, 125(1-2): 24-42.

[6] Chen Y, Kang E T, Neoh K Q. Intrinsic redox states of polyaniline studied by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Colloid and Polymer Science, 2001, 279(1): 73-76.

[7] MacDiarmid A G, Chiang J C, Richter A F, et al. Polyaniline: a new concept in conducting polymers [J]. Synthetic Metals, 1987, 18(1-3): 285-290.

[8] 李建昌，薛增泉，刘惟敏等．真空蒸发沉积聚苯胺晶态薄膜的研究 [J]．真空科学与技术，2000，20(4)：286-289.

[9] 龙晋明，王少龙，王静．不锈钢表面电化学合成导电聚苯胺膜的研究[J]．材料保护，2003，36(12)：23-26.

[10] Dhwan S K, Singh N, Rodrigues D. Electromagnetic shielding behaviour of conducting polyaniline composites [J]. Science & Technology of Advanced Materials, 2003,4(2):105-113.

[11] Stejskal J, Kratochvil P, Jenkins A D. The formation of polyaniline and the nature of its structures [J]. Polymer Communication, 1996, 37(2):367-369.

[12] 康彩艳，张春光，张学记等．聚苯胺修饰微电极对抗坏血酸的电催化氧化[J]. 武汉大学学报(自然科学版),1995,41(4): 429-433.

[13] MacDinnaid A G, Epstein A J. Secondary doping in polyaniline [J]. Synthetic Metals. 1995, 69: 22-28.

[14] Chiang J C, MacDiarmid A G. Polyaniline: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime [J]. Synthetic Metals, 1986, 13(1-3): 193-205.

[15] 封伟，韦玮，郑建邦等．聚苯胺的光学吸收及其染料增感作用研究[J]. 西安交通大学学报，1999, 33(6): 104-106.

[16] Barta P, Kugler T, Salaneck W R. Electronic structure of emeraldine and pemigraniline base: a joint theoretical and experimental study [J]. Synth. Met., 1998, 93(56): 84-87.

[17] Yang D, Adams P N, Mattes B R. Intrinsic viscosity measurement of dilute emeraldine base solutions for estimating the weight average molecular weight of polyaniline [J]. Synth. Met., 2001, 119(1-3): 301-302.

[18] Wan M, Yang J, Zhu C. Scanning tunneling microscopy image of polyaniline [J]. Thin Solid Films, 1992, 208(2): 154-155.

[19] Angelopoulos M, Dipietro R, Zheng W G. Effect of selected processing parameters on solution properties and morphology of polyaniline and impact on conductivity [J]. Synth Met., 1997, 84(1-3): 35-39.

[20] Ou F, Smauels R. Investigation of fundamental molecular parameters of polyaniline films [J]. J. Polym. Sci. B, 1999, 37(24): 3474-3487.

[21] 王惠忠，王荣顺，赵大成．掺杂聚苯胺能带结构和导电机理的研究[J]. 高等学校化学学报，1991, 12(9): 1229-1233.

[22] Talaie A, Romagnoli J A. An integrated artificial neural network/polymer-based pH sensor: a new engineering perspective to conducting polymer technology [J]. Synthetic Metals, 1996, 82(3): 231-235.

[23] Javadi H S, Laversane R, Epstein A J. Conduction Mechanism of Polyaniline: Effect of Moisture [J]. Synth. Met, 1989(29): 439-445.

[24] Fan J H, Wan M X, Zhu D B. Synthesis and characterization of water-soluble conducting copolymer poly(aniline-co-o-aninobenzenesulfonic acid)[J]. Journal of polymer science: Part A: Polymer chemistry, 1998(36):3031-3019.

[25] Epstein A J, Ginger J M, Rchter A F. In Conducting Polylmers: Special Applications Alcacer Led [M]. Dordrecht, Holland: D. Reidel publishing company, 1987.

[26] Ohmura K, Kijima M, Shirakawa H. Synthesis of conducting polymers with conjugated carbon-carbon triple bonds by electrochemical condensation of acetylene derivatives catalyzed by copper complex[J]. Synthetic Metals, 1997, 84 (1-3): 417-418.

[27] Patrick A L. Variable-range hopping in finite one-dimensional wires [J]. Phys. Rev. Lett. 1984, 53: 2042-2045.

[28] Seimei S S, Kazuki K, Masayoshi Y. High performance smell sensor using spatially controlled LB films with polymer backbone [J]. Sensors and Actuators B, 2000, 64:70-75.

[29] Michael S F, Nathan S L. A chemically diverse conducting polymer-based "electronic nose" [J]. Proc

Natl Acad Sci USA，1995，92:2652-2656.

[30] 柳闽生，郝彦忠，乔学斌等．纳米尺度 TiO_2 聚苯胺多孔膜电极光电化学研究[J]. 电化学，1998，4(3)：246-251.

[31] Ginder J M，Epstein A J，MacDiannid A G. Electronic phenomena in polyaniline[J]. Synth Met，1989，29(1)：395-400.

[32] Rajendra P K，Munichandraiah N. Electrochemical studies of polyaniline in gel polymer electrolyte: High energy and high power characteristics of a solid-state redox supercapacitors Electrochemical [J]. Solid-Stated Lett，2002，5(12):271-274.

[33] Fusalba F，Gouerec P，Villers D. Electrochemical characterization of polyaniline in nonaqueous electrolyte and its evalution as electrode material for electrochemical supercapacitors[J]. J. Electrochem. Soc.，2001，148(1):1-6.

[34] Genis E M，Lapkowske M. Polyaniline films electrochemical redox mechanisms [J]. Synth Met，1988，24(1-2)：61-68.

[35] Volkov A，Tourillon G，Lacaze P C. Electrochemical Polymerization of Aromatic Amines IR，XPS and PMT Study of Thin film Formation on a Platinum Electrode [J]. Electroanal Chem，1980，115(2)：279-291.

[36] Wan M X，McaDiannid A G，Epstien A J. Photoelectrochemistry of Polyaniline Spring Ser [J]. Solid-State Sci，1987，76：216-222.

[37] 李英，赵地顺．导电高分子材料[J]. 河北科技大学学报．2000，21(2)：9-12.

[38] 陆珉，吴益华，姜海夏．导电聚苯胺的特性及应用[J]. 化工新型材料，1997，(11)：16-20.

[39] 朱道本，王佛松．有机固体[M]. 上海：上海科学技术出版社，1999：89-126.

[40] Nechtschein M，Santier C，Travers J P. Water effects in polyaniline：NMR and transport properties [J]. Synth Met，1987，18(1-3)：311-316.

[41] 王利祥，王佛松．导电聚合物——聚苯胺的研究进展[J]. 应用化学，1990，7(6)：1-8.

[42] Lundberg B，Salaneck W R. Pressure-temperature and field dependence of hopping conduction in polyaniline [J]. Synth Met，1987，21(1-3)：144-147.

[43] Epstein A J，Ginder J M，Zuo F et al. Insulator-to-metal transition in polyaniline [J]. Synth Met，1987，18(1-3)：304-309.

[44] Wan M X，Yang J. Electrochemical polymerization of polyaniline at the applied magnetic field [J]. Synthetic Metals，1995，69(3)：155-156.

[45] Alix A，Lemoine V，Nechtschein M et al. Water absorption study in polyaniline [J]. Synth Met，1989，29(1)：457-462.

第3章 聚苯胺的合成及掺杂

在众多导电高聚物材料中，聚苯胺由于具有多样化的结构、独特的掺杂机制、优异的物理化学性能、良好的稳定性和原料的价廉易得等优点，而成为聚合物研究的热点。近年来，为了提高聚苯胺的导电性，从聚苯胺的合成到复合材料的制备，从理论分析到实践，人们已经进行了大量的研究。由于合成方法的不同，所得聚苯胺的性能也不尽相同。通过掺杂、反掺杂及各种后处理手段以后，聚苯胺的性能更是千差万别。基于此，通过分析研究，找出主要的影响因素，获得基本规律，为制备性能优良的聚苯胺材料打下基础。

合成方法是制备性能优异材料的关键。主要的影响因素有四种[1]，分别是氧化剂的种类、反应温度、反应时间、掺杂酸种类。对于影响因素之间的相互关系研究很少，大部分研究集中在单因素作用时对聚苯胺性能的影响，而且有的研究结果还相互矛盾。下面从理论上讨论这四个影响因素的关系，并设计正交实验方案，以寻求化学合成聚苯胺的较佳工艺条件。

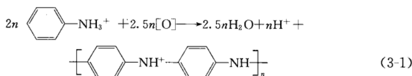
3.1 聚苯胺的化学合成

聚苯胺可由苯胺单体经化学方法或电化学方法氧化制得，并用质子碱来脱掺杂，然后用质子酸来再掺杂。

3.1.1 化学聚合机理分析

1. 化学聚合

在苯胺的酸性溶液中加入氧化剂，则苯胺将被氧化为聚苯胺。化学反应见式(3-1)：



$$2n\ C_6H_5\text{—}NH_3^+ + 2.5n[O] \longrightarrow 2.5nH_2O + nH^+ + \left[C_6H_4\text{—}NH^+\text{—}C_6H_4\text{—}NH \right]_n \tag{3-1}$$

2. 反应机理

苯胺化学聚合的反应历程见图3.1。这是一个氧化偶联聚合反应。反应首先

生成二聚物,二聚物再生成三聚物,并逐渐长大。反应过程中有活性的阳离子自由基产生。苯胺的低聚物是可以溶于水的,因此初始时反应在本体溶液中进行。苯胺的高聚物不溶于水,因此高聚物大分子链的继续增长是一个界面反应,反应在聚苯胺沉淀物与水溶液的两相界面上进行。

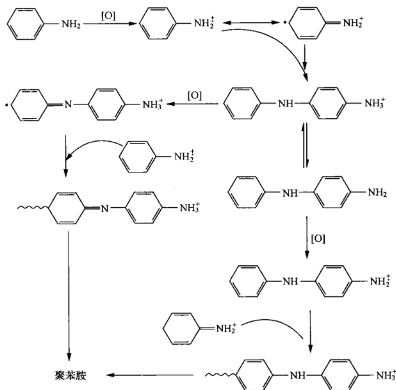


图 3.1　聚苯胺的化学聚合反应历程

3. 操作步骤

苯胺化学聚合方法的一般操作程序是:①蒸馏苯胺;②配制苯胺酸性溶液;③配制氧化剂溶液;④将氧化剂溶液加入到苯胺酸性溶液中;⑤过滤、洗涤和干燥。其中步骤①和②也是后面电聚合方法要首先经过的操作程序。

纯的苯胺应是无色或浅黄色的。市售的苯胺试剂往往呈红色,这是苯胺被空气部分氧化所致;因此,在严格的实验中应将苯胺蒸馏后再使用。根据我们的经验,常压蒸馏即可,不必减压蒸馏。蒸馏后的苯胺应冷藏备用。

从化学聚合反应得到的原始产物是聚苯胺的悬浊液。经过滤、洗涤、干燥后可以得到纯的掺杂态聚苯胺粉末。过滤时一般用 G4 砂芯漏斗。洗涤时一般用去离

子水。干燥时可真空干燥，也可烘干。干燥时的温度依所用酸的挥发性而定。盐酸易挥发，应在40℃左右干燥。如果是无挥发性的酸，例如硫酸或高氯酸，则可在100℃左右干燥。

3.1.2 影响聚苯胺导电性的主要因素

1. 氧化剂

如前所述，聚苯胺不同于一般的导电聚合物，聚苯胺的结构分为完全还原状态、完全氧化状态和中间型氧化状态。完全还原状态和完全氧化状态是绝缘体，聚苯胺的中间型氧化状态也是绝缘体，但经过质子酸掺杂后可以变成导体。聚苯胺的电导率取决于氧化程度和质子化程度(掺杂率)这两个因素[2]。在不考虑聚苯胺质子化的情况下，氧化剂对聚苯胺的氧化程度的大小将决定聚苯胺的电导率。

导电聚苯胺可以通过其单体的化学聚合来制备。聚合电位的高低反映出氧化聚合的难易，聚合电位越低，越容易进行氧化聚合。同样，进行氧化聚合时，氧化聚合电位越高，使用的氧化剂的氧化性就越强。

1) 氧化剂的种类及电位对聚苯胺导电性的影响

氧化剂的种类很多，大部分实验采用过硫酸铵作氧化剂，小部分实验采用其他氧化剂[3]。氧化剂性能的好坏，只能通过它们之间的电位大小来比较。表3.1和图3.2给出不同种类的氧化剂对聚苯胺电导率和产率的影响[4~6]。

表3.1 氧化剂的电位、聚苯胺的电导率和产率

氧化剂	电位 E/V	电导率/($S \cdot cm^{-1}$)	产率/%
过硫酸铵	2.010	2.50	78.5
过氧化氢	1.776	0.07	33.9
高锰酸钾	1.510	0.03	6.0
重铬酸钾	1.333	4.30	37.5
碘酸钾	1.085	1.82	11.7
正钒酸钠	1.000	1.80	23.3
三氯化铁	0.770	1.73	2.3

从图3.2可知，当氧化剂电位升高，聚苯胺的电导率也随之升高；当达到重铬酸钾的电位时，聚苯胺的电导率最高；电位再继续升高，聚苯胺的电导率反而下降。特别是对于高锰酸钾(1.510V)和过氧化氢(1.776V)的电位，聚苯胺的电导率仅为0.03$S \cdot cm^{-1}$和0.07$S \cdot cm^{-1}$。也就是说，氧化剂的电位提高而聚苯胺的电导率下降；同时，氧化剂的电位提高到过硫酸铵的电位(2.010V)时，聚苯胺的电导率

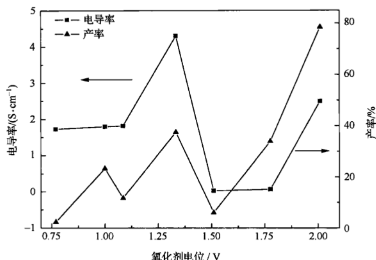


图 3.2 氧化剂的电位、聚苯胺的电导率和产率

又升高。因此，我们在制备聚苯胺时，选用过硫酸铵和重铬酸钾作为复合氧化剂，并通过调节复合氧化剂的配比及浓度来提高聚苯胺的电导率。

2) 氧化剂浓度对聚苯胺导电性的影响

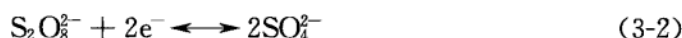
氧化剂浓度是一个关键的因素，理论上认为，当苯胺和氧化剂的摩尔比达到 1∶1.25 时，聚苯胺的电导率最大。但在实际工作中，这一理想条件无法达到，只能近似接近。氧化剂浓度太低时，得到的聚苯胺分子聚合度低、分子质量小，产物中缺乏长的导电通道，电导率很低。氧化剂浓度过高时，聚苯胺分子中的氧化单元数大于还原单元数，甚至可能被氧化为导电性能较差的完全氧化态苯胺黑而不利于导电[7]。理想状态下聚苯胺只有在分子中氧化单元和还原单元的比例为 1∶3，即翠绿亚胺状态时才具有最高的电导率。因此，只有氧化剂浓度适当时，才能使聚合得到的聚苯胺大分子中氧化单元和还原单元的比例接近 1∶3，并且聚合度也比较大，电导率才能达到最大值。

根据式(3-1)和上面的分析可知，聚苯胺的形成需要氧化剂，而且氧化剂需要有足够的浓度。

以过硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$)为例，过硫酸铵在酸性条件下，会发生如下反应(式(3-2))：

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \longleftrightarrow 2SO_4^{2-} \tag{3-2}$$

根据能斯特方程，可以得到 $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ 的电化学电位与酸度的关系见式(3-3)。



$$\varphi_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} = \varphi^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} - \frac{RT}{2F} \times \ln\frac{[SO_4^{2-}]^2}{[S_2O_8^{2-}]} \tag{3-3}$$

令$[S_2O_8^{2-}]=C_1$，则式(3-3)改写成式(3-4)：

$$\phi_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}=\phi^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}-\frac{RT}{2F}\times\ln\frac{[SO_4^{2-}]^2}{C_1} \tag{3-4}$$

由式(3-4)可知，C_1($(NH_4)_2S_2O_8$ 浓度)增加，$(NH_4)_2S_2O_8$ 的氧化电位也增加，即得电子能力增强；增加溶液中的氧化剂浓度，提高了反应体系的电位。

当氧化剂浓度在反应体系增加时，电位也随之提高，聚苯胺产物中的还原态物质相应地减小，中间态物质相应地增加，聚苯胺的电导率随之提高。氧化剂浓度进一步增加时，反应体系中的电位达到苯胺聚合时生成氧化态所需的电位，致使聚苯胺产物中的氧化形态物质增加，聚苯胺的电导率下降。当氧化剂浓度在反应体系中增加时，聚苯胺的电导率先达到最大值，继续增加氧化剂浓度时，电导率下降，产率反而升高。主要原因是，反应体系中电位达到最佳值时，聚苯胺的电导率为最大值，但反应体系中苯胺并不能全部被氧化，始终有一部分苯胺与聚苯胺在反应体系中达到动态平衡[4]。根据平衡常数，只有增加反应物的量，才可能增加产物。

氧化剂对聚苯胺的电导率影响主要是通过氧化剂的氧化电位，其次是氧化剂浓度，且浓度的大小影响氧化电位的大小。这两个因素太大或太小，聚苯胺的电导率和产率都不会达到最佳值。一般而言，氧化剂的选择以电位为主，如果电位越高的话，会使聚苯胺过度被氧化，造成产物中的氧化态聚苯胺和副产物增多；同时过量的氧化剂还会对主链进一步氧化，破坏主链的共轭结构，从而导致聚苯胺的电导率下降。反之电位太低则会使产物中的还原态物质增多而带来不利影响。

考虑到苯胺在聚合初期需要一个高电位，根据不同的电位方程，确定合适的氧化剂浓度，结合实验结果，合理地进行选择。氧化剂滴加的初期，浓度可适当提高，滴加后期可适当降低氧化剂浓度。

2. 掺杂酸

"掺杂"一词来源于半导体技术，指在纯净的无机半导体材料如硅、锗或镓中，加入少量具有不同价态的第二种物质，以改变半导体材料中空穴和自由电子的分布状态。聚苯胺的掺杂机制同其他导电高聚物的掺杂机制完全不同，其他导电聚合物的掺杂总是伴随着主链上电子的得失；而聚苯胺的质子酸掺杂没有改变主链上的电子数目，只是质子进入高聚物主链上才使链带正电；为维持电中性，阴离子也进入高聚物的主链。

聚苯胺的电导率受许多因素的影响，就合成聚苯胺所需酸度而言，研究表明：聚苯胺的电导率与 pH 的依赖关系为：当 pH>4 时，电导率与 pH 无关，呈绝缘体性质；当 2<pH<4 时，电导率随溶液 pH 的降低而迅速增加，表现为半导体特性；当 pH<2 时，电导率与 pH 无关，呈金属特性。

综上所述，掺杂酸对聚苯胺电导率的影响主要体现在两个方面，第一掺杂酸以

质子的形式进入高聚物主链上；第二提供合成聚苯胺所需酸度。

1）化学聚合电位分析

电位的高低首先影响聚苯胺的结构，即低电位时苯胺反应生成还原态；中电位时，苯胺反应主要生成中间态；高电位时，苯胺反应主要生成氧化态。从而影响聚苯胺的性质；另外，电位还影响苯胺的聚合速率。

根据式(3-1)，令 C_0 为苯胺的总浓度；C_1 为氧化剂的浓度；$[H^+]$为聚合生成的氢离子浓度；根据能斯特方程得式(3-5)

$$E = E^0 - \frac{RT}{5F} \cdot \ln \frac{[H^+]}{C_0^2 \cdot C_1^{2.5}} \tag{3-5}$$

从式中可知，氢离子浓度增加，电动势 E 下降；氢离子浓度减少，电动势 E 上升。因此，可以通过调节氢离子浓度来改变聚合电位，提高聚苯胺的电导率和产率。

2）化学聚合反应的方向和反应趋势

苯胺是否能够聚合是成功制备聚苯胺的关键。因为电动势的实质是吉布斯能，吉布斯能是判定反应趋势大小和方向的依据。所以电动势的高低实质上反映了聚苯胺是否能够聚合。以氧化剂过硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$)为例，建立聚合电位方程。

从式(3-1)可以看出，发生一次聚合反应时，相互之间交换 5 个电子。所以，式(3-4)改写为式(3-6)

$$\phi_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} = \phi^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} - \frac{RT}{5F} \times \ln \frac{[SO_4^{2-}]^5}{C_1^{2.5}} \tag{3-6}$$

根据式(3-5)和式(3-6)得式(3-7)：

$$E = \phi^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} - \phi^0 - \frac{RT}{5F}\ln \frac{[SO_4^{2-}]^5}{C_1^{2.5}} + \frac{RT}{5F}\ln \frac{C_0^2}{[H^+]^6}$$

令 $\varphi^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} - \varphi^0 = E^0$

$$E = E^0 + \frac{RT}{5F}\ln \frac{C_0^2 \cdot C_1^{2.5}}{[H^+]^6 \cdot [SO_4^{2-}]^5} \tag{3-7}$$

就反应趋势而言，氢离子浓度增加，聚合苯胺的电动势下降，反应趋势减小；但从速率方程来看，氢离子浓度增加，聚合速率增加，两者矛盾。5 个硫酸根离子和 10 个氢离子才能使硫酸的电离达到平衡，苯胺聚合反应一次只能提供 6 个氢离子，为了使硫酸电离平衡，苯胺聚合反应必须向右移动，不断产生氢离子，反应自催化进行。由于电离的原因，反应体系中的氢离子浓度呈相对下降状态，苯胺聚合的电动势升高，苯胺加速聚合。

3）掺杂酸种类对聚苯胺的影响

苯胺在不同种类的酸中发生聚合反应得到聚苯胺，但在不同种类酸中的反应产率和聚苯胺的电导率有很大差异。掺杂酸的种类有无机质子酸和有机质子酸两类。无机质子酸有硫酸、盐酸、硝酸等，有机质子酸有樟脑磺酸、乙酸、磺基水杨酸、

十二烷基苯磺酸、二壬基萘磺酸、丁二酸二辛酯磺酸等。

无机质子酸的分子尺寸小、易于扩散，掺杂过程简单，通过调节溶液的 pH 就可控制掺杂程度；因此掺杂效果较好，但经其掺杂后聚苯胺的溶解性下降，因此制约了它在实际中的进一步应用。有机质子酸的分子尺寸大、扩散速率慢，掺杂条件控制比较严格。因为有机质子酸的分子质量大，可使聚苯胺分子内及分子间的空间结构更有利于分子链上的电荷离域化，使电导率大幅度提高，但有机质子酸不易合成、价格高，因此限制了它的使用。表 3.2 列出一些掺杂酸在合成聚苯胺中的产率和电导率[3,8,9]。

表 3.2　不同种类酸对聚合反应的影响

酸	聚合物颜色	产率/%	电导率/($S \cdot cm^{-1}$)
硫酸	墨绿色	68.1	1.72
盐酸	绿色	72.3	2.3
高氯酸	绿色	62.8	3.25
磷酸	蓝色	58.3	0.017
硝酸	黑色	14.7	10^{-7}
苯磺酸	绿色	45.6	2.45
水杨酸	绿色	36.7	3.41
乙酸	黑色	33.3	10^{-9}

从表 3.2 可以看出，酸的强度、氧化能力对苯胺的聚合有着很大的影响。酸性较强时，产率高，聚合物的电导率也高；当酸性弱时，产率降低，聚合物的电导率很低甚至为绝缘材料。当反应体系在酸性较强的条件下时，苯胺聚合可能是以头-尾方式相连，随着反应体系酸性减弱，苯胺的聚合以尾-尾，头-头两种方式相连，使反应产率下降，聚合物的导电能力也迅速降低。然而，当酸的氧化能力特别强时，有可能造成苯胺的深度氧化，从而破坏了其共轭结构，使产率降低，聚苯胺的导电能力也迅速下降。

由于聚苯胺晶核生长的环境不同，其晶核的形态也各不相同，所制备得到的聚苯胺性质也各异。在硫酸介质的条件下[10]，聚苯胺按 3-D 模式生长，由于成核生长速率快，三维的生长使得膜层结构疏松、多孔。在高氯酸介质的条件下，聚苯胺按 2-D 模式生长，即层状侧向生长，膜层更加致密。另外，成核生长速率的快慢，也对聚苯胺膜的形态起着关键的作用。

4）掺杂酸浓度对聚苯胺的影响

掺杂酸浓度对聚苯胺的影响一般可划分为三个不同的区域：低浓度区（0.004～0.4mol · L^{-1}），中等浓度区（0.5～4mol · L^{-1}），高浓度区（5～8mol · L^{-1}）。

在低酸浓度区，产物电导率和产率随着酸浓度升高而增大；在中等酸浓度区，电导率及聚合物产率随酸浓度的变化而变化不大；而在高浓度区，电导率和聚合物产率随酸浓度的升高而下降。而且在不同酸浓度区域内，因掺杂酸在苯胺聚合时的作用不同，所得聚合产物的结构也各异。

掺杂酸的氢离子对苯胺的聚合电位有影响。这主要是因为酸浓度提高，溶液中氢离子的浓度升高；根据电位方程，苯胺的聚合电动势将会上升，苯胺开始被氧化生成聚苯胺，产物中的还原态物质开始减少，中间态物质逐渐增多，聚苯胺的电导率和产率升高。当酸浓度继续提高时，产物中的中间态物质逐渐增多，酸以掺杂形式进入聚苯胺主链中，聚苯胺的电导率升高以至达到最大值，产率也随之上升。

但当氢离子浓度提高，导致苯胺的聚合电动势进一步升高，达到苯胺生成氧化形态物质时所需电位后，聚苯胺产物中的中间态物质开始减少，氧化形态物质开始增多，聚苯胺的电导率下降。因此，掺杂酸在聚苯胺合成中的作用不仅是单纯提供质子的形式进入高聚物主链，而且对电位和聚合速率起着主要作用。一般而言，酸浓度增加，苯胺的聚合电动势上升。反之，苯胺的聚合电动势下降。因此，我们综合考虑各方面的因素，选用硫酸为无机酸掺杂剂，磺基水杨酸为有机酸掺杂剂，浓度在中等浓度区（0.5～4mol · L^{-1}）。

3. 反应温度

聚苯胺的合成是一个复杂的化学反应过程，实验表明其过程是放热反应。在环境温度不变的情况下，会引起反应体系温度的升高。根据 Vant Hoff 规则，温度每上升 10℃反应速度大约要变为原来速度的 2～4 倍。反应速度增大，对聚苯胺的结构、性质都有影响。事实上，反应温度对聚苯胺合成时的电位也产生重要影响，对酸的掺杂也有影响。

聚苯胺的生长按高分子化学可分为三个过程即诱导期、链增长期、链终止期。化学聚合的动力学研究表明：聚合初期，诱导期的长短对体系酸度非常敏感，诱导期结束后，苯胺浓度迅速下降，同时生成二聚体；在链增长期，二聚体浓度基本保持不变，但会维持在一个很低的浓度。在诱导阶段生成二聚物，然后聚合进入第二阶段，反应发生自加速，迅速出现沉淀，反应放出大量热，进一步加速反应至终止。

在第二阶段，反应放出大量热，反应速度变大；而反应速度变大，对聚苯胺以头-尾方式聚合相当不利，因为驱动力过大，界面无法趋向平衡结构。因此，聚苯胺合成时，最好是在低温下进行。低温（0℃）固相聚合反应法制备的盐酸掺杂聚苯胺要比室温固相聚合反应法制备的聚苯胺颗粒分布均匀、结晶化好、还具有良好的电导率[11]。温度对体系生成的聚苯胺粒子的相态有强烈影响。原因是温度升高，聚合速率加快导致粒子生成的速度加快，从而使粒子的形状发生改变，进而影响聚苯胺的电导率和产率。

综上所述，合成时的温度是一个关键的因素，反应体系温度升高，反应速率加快，加速聚苯胺的合成，而速率的快慢直接影响聚苯胺的结构和性质。低温时容易形成高分子质量的聚苯胺。温度高时容易形成低分子质量的聚苯胺，同时副产物增多而使产率下降。

4. 反应时间

反应时间的长短受氧化剂、掺杂酸、温度的综合作用控制。依据聚苯胺自由基聚合机理，其反应可分为诱导和链引发期、链增长期、链终止期三个阶段。随着二聚物的生成，聚合进入第二阶段，反应自发加速进行，迅速出现沉淀，并放出大量热，需要及时进行搅拌。聚合进入第三阶段，反应停止，反应体系不再出现沉淀。一般认为，反应时间 6～12h 为宜。

3.1.3　化学聚合的理论分析

1. 聚苯胺聚合的驱动力

如何提高聚苯胺的电导率和产率，一直是合成研究的热点。理论上聚苯胺的电导率可以达到类金属的程度。但在实际制备中很难达到，原因是有多种因素的干扰和制约，这些因素不仅是单方面的影响，而且互相之间也发生干扰。要提高聚苯胺的电导率和产率，首先必须了解聚苯胺的聚合特点，然后再找出因素之间的关系。

从高分子聚合的观点来看，聚苯胺的聚合以头-尾方式相连时，理论上电导率最高。要保证聚苯胺以理想的方式生长，必须满足驱动力不能太大和不连续的生长。这主要是指苯胺已被氧化成中间态的物质——苯二胺和醌二亚胺，中间态的物质相互聚合，聚集形成聚苯胺。要保证聚苯胺以这种方式进行聚合，则要求在适当的电动势下，溶液中的一部分苯胺被氧化成中间态的物质(溶液的中间态物质不要过多，过多会使产物中小分子质量的聚苯胺含量多从而影响聚苯胺晶体长大)。

聚苯胺的聚合不论是化学聚合或是电化学聚合，都离不开电荷的作用，从这一点来看，聚苯胺聚合的驱动力是电动势。按电化学的观点，电动势的实质是吉布斯能，吉布斯能是反应趋势的大小和方向的标志。所以电动势的高低实质上是聚苯胺能否聚合的必要条件。同时，电位也是得失电子能力大小的标志，表明获得电子能力的强弱。聚苯胺的诱导期需要一个高电位，链增长期和链终止期可以在一个低电位状态下聚合。总之，聚苯胺聚合的驱动力是电动势。电动势对聚苯胺的影响是双重的，一方面使聚苯胺聚合反应能够发生，另一方面过度氧化苯胺，而使聚苯胺产物中副产物增多。在电动势的作用下，溶液中剩余的苯胺继续被氧化成中

间态物质,并和前期生成的中间态物质相互聚合,生长形成大分子质量的物质。可以看出影响聚苯胺电导率最重要的反应是第二步,即溶液中剩余的苯胺继续被氧化成中间态物质,并和前期生成的中间态物质相互聚合。

从晶体学的观点来看,驱动力降低,界面趋于平衡结构,界面生长是不连续的状态。即后期的中间态物质与前期的中间态物质相互聚合时,聚合速率要慢,这就要求降低驱动力,即反应体系中的氧化电位要小,达到苯胺聚合所需的电动势即可。理想的生长方式是后期的中间态物质以不连续生长,即后期的中间态物质与前期的中间态物质相互聚合后,苯胺在溶液中又继续被氧化生成中间态物质,并和前期的聚苯胺聚合体聚合,聚合体继续生长。

2. 影响聚合速率的因素

聚合速率是各种因素综合影响的体现,这些因素主要包括:

第一是电动势,电动势不仅影响反应的趋势,而且对聚合速率也有影响。如在相同介质下,不同电位下有不同的电子速率,从而改变聚合速率。

第二是温度,温度是一个重要的环境参数,温度的本质是热量。聚苯胺聚合时放出大量的热,聚合热的传递分为两个方面,第一方面热量传递到外界;第二方面热量传递到反应体系内部,并影响氧化剂的电位和各个子反应速度,进而影响聚苯胺的聚合速率。根据阿伦尼乌斯方程,温度越高则反应速度越快,温度对电位的影响由热力学关系式导出。一般而言,温度越高,聚苯胺聚合速率越快。由于放热的关系,聚苯胺聚合是一个自加速过程,也就是聚苯胺聚合反应能够以自催化的方式进行。

第三是质子酸,质子酸掺杂进入聚苯胺时的速率,从化学的观点来看,酸掺杂是一种成盐过程,质子酸和聚苯胺之间存在动态平衡。要使掺杂率提高,必须使平衡向正方向移动,即增大反应物的浓度或减小生成物的浓度。

聚合速率的大小最终影响聚苯胺的性质。根据晶体学的观点和聚苯胺聚合方式的特点,要提高聚苯胺的电导率和产率,就应该降低聚苯胺聚合速率、以不连续方式生长和以头-尾的方式相连。除以上分析的因素外,还可向反应体系中添加稳定剂,来降低聚合速率。稳定剂优先选用大分子物质,其次选用极性小的物质。原因是大分子物质移动速度慢,可阻挡聚苯胺的氧化及和质子酸的运动。极性小的物质除具有阻挡作用外,很少影响到聚苯胺的聚合反应或影响程度最小。

3. 化学法聚合过程分析

聚苯胺的聚合可分为一步掺杂法和多步掺杂法。以一步掺杂法为例,第一步是苯胺被氧化剂氧化,由于聚苯胺在聚合初期需要一个高电位,首先加入反应体系中的氧化剂浓度要高,到达聚苯胺聚合初期高电位的要求,然后减小氧化剂的浓度。这主要是因为首先加入高浓度氧化剂使电位迅速升高达到苯胺聚合初期所需

的高电位，形成聚苯胺晶核；后期匀速加入低浓度氧化剂使聚苯胺继续生长、并保持一定的电位和避免对已经生成的聚苯胺过度氧化。氧化剂浓度的大小可根据能斯特方程和实验综合决定。第二步是聚苯胺的掺杂，保持质子酸浓度不变，匀速加入，快速搅拌。一步掺杂法和多步掺杂法在操作方面是一样的。

由于苯胺聚合反应是放热的，故苯胺的聚合是一个自加速的过程。为保持聚合速率恒定，必须使聚合反应所产生的热量迅速传递给外界，降低聚苯胺的自加速过程。在苯胺聚合时，可用循环水散热、加冰块等方式实现降温。

另一种方法是，先制备聚苯胺晶种。可根据化学方程式，先使氢离子浓度达最大；再根据电位方程得出苯胺聚合时所需的最高电位，选择适当的氧化剂浓度，制备聚苯胺晶种。晶种制备完毕后，投加到苯胺溶液中，并滴加低浓度氧化剂，在低电位状态下聚合。

4. 其他方面

在制备聚苯胺的过程中，由于选用的氧化剂、质子酸的种类和浓度不同，所生成聚苯胺的性质千差万别。氧化剂和质子酸的选用要特别注意，有些氧化剂标准电极电位很高，但在实际环境中，由于浓度、温度、苯胺浓度的差别，可能造成实际电位的降低，以致于在聚合初期无法提供高电位、聚合初期后电位下降过快而无法继续氧化苯胺，或还原状态的聚苯胺增多。有的氧化剂需要酸的参与才能显示电位，有些质子酸电离后酸度过低也造成上述情况。

在使用一些氧化剂的条件下，质子酸中的氢离子浓度会影响氧化剂的电位，同时还要掺杂进入聚苯胺。根据能斯特方程，将会降低氧化剂的电位，影响聚苯胺的合成；在另一些氧化剂中，氧化剂的电位不需要质子酸的参与，质子酸有可能因为电离度、酸碱度等原因，在反应体系中含量偏低，导致不能合成聚苯胺。氧化剂用量过多或加入速度过快时，体系活性中心相对较多，不利于生成高分子质量的聚苯胺，且聚苯胺的过氧化程度增加，聚合物的电导率会随之降低。

聚合速率也非常关键，它决定生成的聚苯胺是否是大分子物质。如果是小分子物质，将会很快被溶解在反应体系中，使生成的聚苯胺产率下降。由于聚苯胺的中间态物质是典型的电介质，聚苯胺完全氧化态和完全还原态的电势不一致，所以中间态物质能够相互聚合。但是因聚苯胺完全氧化态和完全还原态的电势相差不大，聚合速率一旦加快，聚苯胺将会以头-头或尾-尾相连，导致产物的电导率下降。

一般而言，聚合速率的大小受很多因素影响，并决定聚苯胺的性质。在实际操作中，聚合速率过低，虽然会使聚苯胺的电导率和产率提高，但聚合时间太长，同时会带来其他成本的增加。

3.1.4 化学聚合的方法

聚苯胺的化学合成法是利用氧化剂作为引发剂在酸性介质中使苯胺单体发生氧化聚合，具体实施方法有如下几种。

1) 经典化学氧化聚合法

经典的化学聚合法是将氧化剂加入含有苯胺或苯胺衍生物的质子酸/溶剂体系，使苯胺发生氧化聚合反应生成聚苯胺。Machado 等[12]利用该法以 DBSA 为掺杂剂得到了针状结构聚苯胺。结果表明，DBSA 被引入分子链中；反应温度对聚合反应中链增长阶段的分子链氧化状态和产物的最终性质有重要影响；聚苯胺导电率取决于分子主链中苯环和醌环的比例。经典化学氧化聚合法的优点在于能大量生产聚苯胺，设备投资少，工艺简单，适合于实现工业化生产，是目前最常用的合成方法。该法的影响因素主要有：单体浓度，氧化剂种类和浓度，质子酸种类和浓度，反应温度、时间等。

2) 乳液聚合法

乳液聚合法是将引发剂加入含有苯胺及其衍生物的酸性乳液体系内的方法。Byoung-Jin Kim 等[13]在十二烷基磺酸钠乳液中合成了 10～20nm 的聚苯胺分散体系。结果表明，表面活性剂阴离子间的静电斥力阻止了纳米微粒团聚，微粒的形貌取决于胶束的原始形貌和表面活性剂与苯胺单体的比例。乳液聚合法具有以下优点：采用环境友好且成本低廉的水作为热载体，产物无需沉淀分离以除去溶剂；合成的聚苯胺分子质量和溶解性都较高；如采用大分子磺酸为表面活性剂，则可一步完成掺杂提高导电聚苯胺的电导率；可将聚苯胺制成直接使用的乳状液，后续加工过程不必再使用昂贵或有毒的有机溶剂，简化了工艺，降低了成本。

3) 微乳液聚合法

微乳液聚合法是在乳液法基础上发展起来的。微乳液分散相液滴尺寸(10～100 nm)小于普通乳液(10～200 nm)，非常有利于合成纳米级聚苯胺。纳米聚苯胺微粒不仅可能解决其难以加工成型的缺陷，且能集聚合物导电性和纳米微粒独特理化性质于一体，因此自 1997 年首次报道利用此法合成了最小粒径为 5nm 的聚苯胺微粒以来[14]。目前常规 O/W 型微乳液用于合成聚苯胺纳米微粒。常用表面活性剂有十二烷基苯磺酸、十二烷基磺酸钠等，粒径约为 10～40nm。反相微乳液法(W/O)制备聚苯胺纳米微粒可获得更小的粒径(<10nm)，且粒径分布更均匀。这是由于在反相微乳液水核内溶解的苯胺单体较之常规微乳液油核内的较少造成的。

4) 分散聚合法

苯胺分散聚合体系一般由苯胺单体、水、分散剂、稳定剂和引发剂组成。反应

前介质为均相体系,但所生成的聚苯胺不溶于介质,当其达到临界链长后从介质中沉析出来,借助于稳定剂悬浮于介质中,形成类似于聚合物乳液的稳定分散体系。目前该法用于聚苯胺合成的研究远不及上述三种方法成熟[15]。

3.1.5 化学合成聚苯胺工艺条件的确定

为了综合考虑化学合成聚苯胺时的影响因素,下面主要采用正交实验,研究化学合成聚苯胺的工艺条件,并通过各种工艺参数对聚苯胺的产率和电导率的影响规律,对各工艺参数进行筛选,最终确定体系的较佳工艺条件。

1. 正交实验设计

以苯胺(An)用量与过硫酸铵(APS)用量,硫酸(H_2SO_4)用量,反应温度,反应时间为影响因素,分别记为 A、B、C、D。表 3.3 为正交实验的影响因素-水平表。其中,$n_{APS}:n_{An}$ 为 APS 与 An 的摩尔比。$L_{25}(5^4)$正交实验表见附录 1。

表 3.3 影响因素-水平表

影响因素 水平	$n_{APS}:n_{An}$ A	$H_2SO_4/(mol \cdot L^{-1})$ B	温度/℃ C	时间/h D
1	0.5	0.25	5	4
2	0.75	0.5	10	6
3	1	0.75	15	8
4	1.25	1	20	10
5	1.5	1.25	30	12

2. 正交实验步骤

① 配制一定浓度的硫酸溶液 100mL,并加入一定量的苯胺(记为 m_1)后超声分散 30min;

② 把上述溶液加入到三颈烧瓶中,并用水液保温至一定温度后,缓慢向三颈烧瓶滴加一定浓度的过硫酸铵溶液 50mL;

③ 恒温反应数小时后,过滤,洗涤,60℃真空干燥,得到粉末状样品,即为掺杂态聚苯胺;

④ 将粉末样品在 15MPa 压力下压片,在温度为(25±2)℃下,采用 SD2002 型数字欧姆表测定电阻率,所得结果见附录 1;

⑤ 将上述所得的粉末状样品浸泡在 1 mol · L^{-1}氨水溶液,超声波 30min 脱掺杂,然后过滤,洗涤,60℃真空干燥,得到粉末状本征态聚苯胺;

⑥ 称量所得粉末状本征态聚苯胺(记为 m_2),通过公式:产率 $=\frac{m_2}{m_1}\times 100\%$ 计算产率,所得结果见附录 1。

3. 正交实验结果分析

正交实验的一般计算分析是指运用简单的数学运算对实验结果进行分析的方法,这种方法实用且简便易行[16]。对正交实验结果分析,计算每一个水平的均值,电阻直观分析表见附录 2,产率直观分析见附录 3。根据电阻直观分析的平均值,得到电阻因素指标(表 3.4)和产率因素指标(表 3.5)。

表 3.4 电阻因素指标

因素	A	B	C	D
均值 1	382.8	402.4	30.6	314.2
均值 2	284.2	303.8	49.4	270.8
均值 3	263	279	78.6	367
均值 4	324.8	301.4	189.6	401.8
均值 5	481.4	449.6	1388	382.4
极差(T)	218.4	170.6	1357.4	131
优化方案	A3	B3	C1	D2

表 3.5 产率因素指标

因素	A	B	C	D
均值 1	0.461	0.761	0.718	0.782
均值 2	0.658	0.788	0.756	0.769
均值 3	0.788	0.784	0.759	0.775
均值 4	1.049	0.745	0.806	0.739
均值 5	0.867	0.746	0.785	0.759
极差(T)	0.588	0.043	0.088	0.043
优化方案	A4	B2	C3	D1

根据表 3.4、3.5,对各反应条件对电导率及产率的影响分析如下:

(1) 表 3.4 中显示的实验数据可以看出,极差 $T_C>T_A>T_B>T_D$,可见反应温度对聚合物电导率是主要影响因素,其次是 APS 与苯胺单体的摩尔比,硫酸用量和反应时间影响相对较小。也就是说,在聚合过程中,如果温度控制不好,将会给聚苯胺的电阻带来强烈的影响。从水平极差值来看,最小的水平值出现在温度因素中。由于水平温度突然增大,而带来极差的变大。因此可以认为聚苯胺在聚

合过程中，温度对聚苯胺的导电性好坏也具有较大的影响。从时间影响因素D来看，水平值基本保持在300左右，起伏较小，仅仅在13%左右。可以看出，时间的长短，对聚合物的电阻影响小。对于氧化剂因素A和掺杂剂因素B，极差T_A与T_B比较接近，因素A和因素B对电阻的影响很相似。唯一的不同在于因素A水平值的高低对电阻变化的影响远远大于因素B对电阻的影响。从另外一个方面考虑，要想得到电阻小的聚苯胺，除不同形式的掺杂外，更重要的是确定好氧化剂的用量，只有让聚合物在一定条件下，生成头-尾相连的理想状态，适量的掺杂才会取得好的结果。

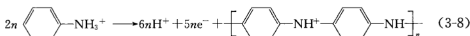
(2) 表3.5中的实验数据可以看出，极差$T_A>T_C>T_B=T_D$，可见过硫酸铵/苯胺单体的摩尔比对聚合物的产率贡献最大，其次是硫酸浓度，反应温度和时间。可以看出，过硫酸铵/苯胺单体有一个极值，在水平4附近，过大或过小，都不容易达到产率最大化。其他因素的变化幅度很小。因此，对聚苯胺最终生成而言，影响最大的是过硫酸铵/苯胺单体的摩尔比，其次是温度，最后是硫酸浓度和反应时间。由于有机物的聚合时间往往大于有机物的生成时间，可以认为在一定时间范围内，聚苯胺的聚合产率依赖于过硫酸铵/苯胺单体的摩尔比，其次是温度要加以适当控制。

综上各项指标表明，为获得导电性优异的聚苯胺。首先，选择适当的过硫酸铵/苯胺单体的摩尔比。其次，要控制好聚合时的反应温度，及加入一定量的掺杂剂。但是，产率的最大化往往不能带来电阻最小的聚苯胺，这可能是由于聚合物在聚合过程中，不可避免使本征态的聚苯胺继续氧化而降低导电性。所以，适当的过硫酸铵/苯胺单体的摩尔比，才可能得到产率高和导电性好的聚苯胺。故确定较佳工艺条件为：过硫酸铵/苯胺单体摩尔比为1，硫酸浓度为1mol/L，反应温度为5℃，反应时间为6h。化学聚合所得的聚苯胺的电导率和产率分别为1.33×10^{-2} $S\cdot cm^{-1}$和75.63%。为了进一步改善聚苯胺的电导率和提高产率，下面将研究过硫酸铵和重铬酸钾两种氧化剂共同氧化，硫酸和磺基水杨酸共掺杂对聚苯胺性能的影响。

3.2　聚苯胺的电化学合成

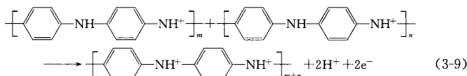
电化学聚合法是指在含有苯胺单体的电解质溶液中，选择适当的电化学条件，使苯胺在阳极上发生氧化聚合反应，生成沉积在电极表面的聚苯胺薄膜或粉末。该法的影响因素有：电解质溶液的酸度、溶液中阴离子种类、单体的浓度、电极材料和反应温度等。

用阳极氧化的方式来进行苯胺氧化偶联聚合反应，就可以构成苯胺的电聚合反应。总的反应



(3-8)

苯胺电聚合是一种电化学缩合聚合反应。一般情况下，在苯胺的硫酸水溶液中进行电解，可以在阳极表面上得到聚苯胺薄膜。苯胺电聚合过程可描述为一个双分子的电化学反应：



(3-9)

反应的焓变 ΔH 为 121kJ. mol^{-1}，传递系数 α 为 0.6～0.65，电子交换数 n 为 2。这里的传递系数和电子交换数是电化学 Bulter-Volmer 方程中的重要参数[17]。

如果采用恒电位或恒电流的方法，则得到的聚苯胺膜与阳极基底的结合力很差。最好是在－0.2～＋0.7V/SCE 的范围作电位循环扫描，可以得到与阳极基底材料结合很好的均匀的聚苯胺膜。如果扫描电位超过＋0.7V/SCE，则聚苯胺有可能发生阳极电化学降解[18]。在苯胺的聚合电位下，普通的金属材料会发生阳极溶解；因此只能选择惰性金属作为阳极基底材料，例如 Pt，C、不锈钢等，或其他一些容易钝化的金属材料。电聚合时要求溶液的 pH 小于 1.8，否则得到的聚苯胺膜没有电化学活性。一般情况下，可以在强酸性介质中进行电聚合反应。溶液中的阴离子对聚苯胺的颗粒形貌有较大影响，详情可参考文献[19]和[20]。

式(3-8)所表示的苯胺电聚合反应是一个不可逆的电化学反应。当电位从＋0.7V向－0.2V/SCE 反向扫描时，不会出现代表逆反应的还原电流。这是电聚合方法的一个有利之处。

苯胺的电聚合反应服从电化学中的法拉第(Farady)定律。按照式(3-8)，电聚合时每个苯胺分子对应于 2.5 个电子。因此，通过控制外电路通过的电量，可以控制电聚合时所沉积的聚苯胺的量。

由于反应介质呈酸性，电聚合反应得到的聚苯胺实际上已被质子酸掺杂，因而所得聚苯胺自身具有导电性。这使得苯胺电聚合反应能够连续不断地进行下去，最终得到具有一定厚度的聚苯胺膜。这类似于金属的电镀过程。但当聚苯胺膜厚度超过一定值后，由于溶剂分子的渗透，聚苯胺膜将变得疏松，部分聚苯胺分子将会脱附后进入到溶液中，使溶液变得浑浊。

苯胺的电聚合反应是一个界面反应，而化学聚合反应是一个体相反应，这是两者间的主要差别。电聚合与化学聚合的机理有所不同，所得到的聚苯胺的结构和性质也有很大差别。

关于苯胺电聚合机理的研究比较多，一般公认的观点为：苯胺聚合是一个自催化过程，这可从苯胺在已聚合的聚苯胺膜上电聚合要比裸电极上更容易得到进一

步的证实。影响聚苯胺电化学法合成的因素有：电解质溶液的酸度、溶液中阴离子的种类、电极材料、苯胺单体的浓度及其电化学聚合条件等。其中主要因素是电解质的种类和 pH。电化学聚合一般在 pH<4 的条件下进行。当溶液的 pH>4 时，在铂电极上得到的聚苯胺无电催化活性；当溶液 pH<3 时聚合可得到具有氧化还原活性并有多种可逆颜色变化的聚苯胺膜。随着苯胺单体浓度增加和溶液 pH 的降低，聚苯胺的电化学活性和电化学聚合速率都明显增加，电化学氧化还原行为可逆性增强。阴离子的种类对聚苯胺的阳极聚合速度有很大影响。另外，电聚合方法对所得产物的形貌也有影响。

较之于化学合成法，电化学方法合成的聚苯胺由于不采用氧化剂，因而纯度高，反应条件简单易于控制，实验重现性好。但电化学方法只适于合成小批量的聚苯胺。目前用于电化学合成聚苯胺的方法有动电位扫描法、恒电流聚合、恒电位法、脉冲极化法等。根据不同的目的，人们选用不同的材料作为基底电极合成聚苯胺。实验支持电解液可选用盐酸、硫酸和氯酸等，常用的电极材料是铂，因铂性能稳定，并对苯胺的氧化聚合有催化作用。其他的电极材料如：炭、镍、铁、铅和不锈钢等亦被广泛用于苯胺的电化学合成。

由于电聚合所需设备较为复杂，例如恒电位仪等，电聚合的成本远高于化学聚合，不适合于大批量生产聚苯胺，仅适合于一些有特殊需求的场合，例如表面修饰。一般地说，电聚合所得聚苯胺的质量和重现性高于化学聚合，适合于对聚苯胺的结构进行分析等基础性研究。

3.3　聚苯胺的其他合成方法

由于聚苯胺的性质强烈依赖于合成方法和条件，因此新型合成方法不断被开发出来，以改进聚苯胺性能或赋予其新的性能。

1）乳液聚合法

乳液聚合[21~26]制备聚苯胺有如下优点：用无环境污染且低成本的水为热载体，产物不需要沉淀分离以除去溶剂；若采用大分子有机磺酸充当表面活性剂，则可一步完成质子酸的掺杂以提高聚苯胺的导电性；通过将聚苯胺制备成可直接使用的乳液状，就可在后面的加工过程中避免再使用一些昂贵的溶剂；这种方法不但可以简化工艺、降低成本，还可以有效地改善聚苯胺的可加工性。乳液聚合法合成步骤简单，制备出来的聚苯胺有较高的分子质量和溶解性，因此，乳液聚合法成为现今该领域研究的一大热点。

乳液聚合法制备聚苯胺有以下优点：以水作热载体，产物不需沉析分离以除去溶剂；采用大分子有机磺酸作表面活性剂，可一步完成质子酸的掺杂从而提高聚苯胺的导电性；通过将聚苯胺制备成可直接使用的乳状液，可在后加工过程中，避免

再使用一些昂贵(如 NMP)或有强腐蚀性(如浓硫酸)的溶剂。具体操作步骤如下：在反应器中加入苯胺与十二烷基苯磺酸，混合均匀后依次加入水、二甲苯，充分搅拌，得到透明乳液。然后向乳液中滴加过硫酸铵水溶液，体系颜色很快变深，保持体系温度 0～20℃，继续搅拌，然后加入丙酮破乳，过滤，依次用水、十二烷基苯磺酸溶液洗涤至滤液基本无色，干燥，得到掺杂的聚苯胺粉末。用这种方法生产聚苯胺的产率大于 80%，聚苯胺的电导率大于 $1S \cdot cm^{-1}$；并且在有机溶剂中的溶解性比用化学氧化合成的聚苯胺有显著的提高。

2) 微乳液聚合法

微乳液聚合体系由水、苯胺、表面活性剂、助表面活性剂组成，所得聚合物微乳液乳胶粒粒径分布比常规乳液聚合得到的乳胶粒径分布窄得多，且所得聚合物分子质量很高，一般在 10^6 以上。与传统乳液聚合法相比，微乳液聚合法可大大缩短聚合时间(3h)，并且所得产物的电导率和产率均优于采用传统乳液聚合法合成的聚苯胺。用微乳液聚合法制得的聚苯胺链结构规整性好、结晶度高，而且可以合成出具有纳米尺寸的聚苯胺颗粒，具有较好的溶解性。

近年来，报道了聚苯胺的反向(油包水)微乳液聚合法。用超声波辅助反向微乳液聚合法合成聚苯胺。苯胺的聚合发生在分散且狭窄的水相体系中，超声波起到加速聚合速率的作用，并且将很轻易聚集在一起的聚苯胺纳米颗粒进行分散，能够较好地控制聚苯胺颗粒的形态和尺寸。用这种方法可制得尺寸在 10～50nm 之间的聚苯胺球形颗粒，颗粒尺寸的减小有利于掺杂以提高电导率。

3) “现场”吸附聚合法[27]

现场吸附法制备聚苯胺导电纤维是把基材投入新配制的氧化剂与苯胺的酸性水溶液中，聚合物可均匀地沉积在基材表面，形成良好的致密膜。该法是制备导电纤维的一种新方法，国内外对此已有初步尝试。

4) 缩合聚合-Schiff 碱法[28]

此法不是采用苯胺为单体，而是以对氯苯胺、对溴苯胺、对碘苯胺等为原料，用 Na、K、Cu 等金属作为催化剂，进行缩聚得到聚合物。此法反应条件苛刻，且原料难得。

3.4　聚苯胺的掺杂

3.4.1　掺杂机制

导电高聚物的“掺杂”与无机半导体的“掺杂”有本质的差别，主要表现在：①掺杂的实质不同。无机半导体掺杂是原子的替代，而导电高聚物掺杂的实质是掺杂剂与主链发生氧化还原反应，产生带电缺陷，两者生成电荷转移络合物；②掺杂量

不同。无机半导体掺杂量极低(万分之几)，而导电高聚物掺杂量可以很大，甚至超过聚合物自身质量；③可逆性不同。无机半导体中不存在脱掺杂过程，而某些导电高聚物中不仅存在脱掺杂，且掺杂/脱掺杂过程完全可逆，进而进行二次或多次掺杂。高聚物掺杂可以使其从绝缘体或者半导体转变为导体，所用方法包括化学方法、电化学方法以及无离子引入的暂态掺杂法(如光掺杂和电荷注入掺杂)等。

聚苯胺具有独特的掺杂方式：质子酸掺杂，聚苯胺的质子酸掺杂机制与其他导电高分子的氧化还原掺杂方式不同。掺杂过程中，聚苯胺的大分子链上没有电子得失。聚苯胺的质子酸掺杂可以看作是一个成盐的过程，加入到亚胺基上的质子给大分子链带来了导电所需的载流子。掺杂前后的电导率变化可以高达 9～10 个数量级。

聚苯胺的能隙较大(超过 3eV)，其由绝缘体到导体的转变 (Peierls 相变)温度在数千摄氏度以上，因此必须经过掺杂才能导电[29]。聚苯胺经掺杂后，电导率可提高 10 个数量级以上，可以方便地用酸或碱进行掺杂或反掺杂(脱掺杂、除掺杂)[30]。

根据掺杂过程中是否发生电子得失，导电高分子的掺杂可分为氧化还原掺杂和非氧化还原掺杂两类。绝大部分导电高分子的掺杂伴随有电子得失，属于氧化还原掺杂。到目前为止，仅发现聚苯胺的质子酸掺杂无电子得失，因此聚苯胺是唯一可以进行非氧化还原掺杂的导电高分子[29]，其掺杂过程中没有改变主链中的电子数，仅仅是质子的转移[30]。以 HCl 掺杂中间氧化态聚苯胺(本征态聚苯胺)为例，整个掺杂反应的过程如图 3.3 所示[29]。从图中可以看出，质子酸掺杂没有改变聚苯胺链上的电子数目，只是质子进入高聚物链上使链带正电，为维持电中性，对阴离子也进入高聚物链[31]。

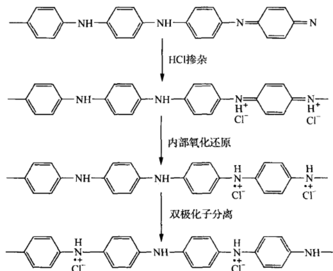


图 3.3　中间氧化态聚苯胺的质子酸掺杂过程

为了研究质子酸掺杂的本质,需要考虑掺杂点的位置问题。在本征态聚苯胺的分子链中存在两种可能的掺杂基团:胺基(—NH—)和亚胺基(—N═)。已经有很多实验证实:①对聚苯胺进行质子化掺杂时,若胺基(—NH—)和亚胺基(—N═)共存,则亚胺基上的氮原子优先质子化;也就是说,掺杂的主要部位发生在醌式氮原子上,而不是发生在苯式氮原子上;即使胺基(—NH—)也同时发生掺杂,对电导的贡献也不大[32]。分析这方面的原因,应考虑两个方面:一方面,在聚苯胺的分子链上,胺基(—NH—)上N原子的价态是sp^3杂化,亚胺基(—N═)上N原子的价状态是sp^2杂化,前者的s成分较小;因s亚层比p亚层更靠近原子核,受到原子核的吸引力强,接受质子的能力较弱,因此,根据有机酸碱理论,胺基(—NH—)的碱性比亚胺基(—N═)的强,即更容易接受质子,掺杂时的质子化反应优先发生在胺基(—NH—)上。另一方面,当在亚胺基(—N═)上的N原子发生质子化反应时,产物(共轭酸)中N原子所带的正电荷可以通过共轭作用沿分子链分散到邻近原子上,从而增加了体系的稳定性;如果质子化反应发生在胺基(—NH—)N原子上,则不利于电荷的分散,体系的稳定性较差。正是由于第二个方面的原因,实际中掺杂的主要部位是醌式氮原子[33]。②若主链中仅含—NH—基团,则不发生"掺杂"反应,质子酸只能导致成盐。有效掺杂反应发生的必要条件是:氮醌两端连接紧密相邻的苯二胺单元[32]。

综上所述,关于掺杂机制,目前人们提出了电荷转移络合物机制和质子酸机制。对于共轭高分子,两种机制掺杂的结果都是形成碳阳离子(在给体掺杂时形成碳阴离子)。电荷转移络合物机制认为,在掺杂时,高分子链是给出或接收电子,而掺杂剂则是被还原或氧化,形成的是掺杂剂离子与高分子链复合物,以保持电中性。例如碘掺杂聚乙炔。质子酸机制认为掺杂过程中,高分子链和掺杂剂之间并无电子的迁移,而是掺杂剂的质子附加于主链的碳原子上,带电荷的质子在一般共轭链上延展开来。苯胺的掺杂便是利用这种方法,质子在进入高分子链后发生作用,结果部分削弱了分子链的共轭π系统,从而提高了电导率。

3.4.2　掺杂物质

聚苯胺的质子酸掺杂主要有小分子质子酸掺杂和大分子质子酸掺杂两种。质子酸在掺杂过程中的作用为:

(1) 提供反应介质所需要的pH;

(2) 以掺杂剂的形式进入聚苯胺的骨架并赋予其一定的导电性。

在小分子质子酸掺杂中,无机小分子酸尺寸小,易于扩散,掺杂过程简单,通过pH就可以控制掺杂程度,但是,制得的聚苯胺稳定性和可溶性较差。普通的有机

酸及酸性弱的无机酸作掺杂剂都不能获得高电导率的掺杂产物，而酸性较强的质子酸如 H_2SO_4、H_3PO_4、HBF_4 和 HCl 作掺杂剂可以获得高电导率的掺杂产物。由于其中非挥发性质子酸（H_2SO_4、H_3PO_4）最终会残留在聚苯胺表面，影响产品质量，而 HBF_4 腐蚀性强，所以 HCl 为最常用的小分子质子酸。

在大分子质子酸掺杂中，由于大分子质子酸的表面活化作用，相当于表面活性剂，掺杂到聚苯胺中，可以提高其溶解性，且使得聚苯胺分子内和分子间的构象更利于分子链上的电荷离域化，从而使电导率提高，因此，在解决聚苯胺溶解性的同时提高其电导率[8]，大分子质子酸如苯磺酸（BSA）、磺基水杨酸（SSA）、对甲苯磺酸（TSA）、樟脑磺酸（CSA）和十二烷基苯磺酸（DBSA）等。

3.4.3　掺杂方法

目前最常用和研究最多的是半氧化半还原型聚苯胺的质子酸掺杂，它具有工艺、设备简单，可选酸的种类多，掺杂较均匀，效果好等优势。质子酸种类、掺杂度、掺杂手段是影响掺杂效果和聚苯胺性能的关键因素。近年来人们又发展了多种新型掺杂技术，使聚苯胺获得了许多新性能，如磁场强化掺杂[34]，光诱导掺杂[35]，微波掺杂[36]等。根据掺杂过程和步骤的不同，质子酸掺杂可分为以下几种。

1) 一次掺杂（primary doping）

一次掺杂是指单体聚合和掺杂反应在同一过程中完成。质子酸掺杂的各种方式均以该工艺为基础进行，它也是目前研究最多、应用最广泛也是最重要的掺杂工艺。研究初期人们普遍应用无机酸作为掺杂剂，随着研究深入，人们逐渐将有机酸、杂多酸等用于聚苯胺的掺杂，它们赋予了聚苯胺及其衍生物新的不同于传统体系的功能，提高了其加工性能。Cao Yong 等[37]利用樟脑磺酸（CSA）掺杂的聚苯胺可溶于普通有机溶剂间甲酚，电导率高达 $300S \cdot cm^{-1}$。

2) 掺杂-脱掺杂-再掺杂（doping-dedoping-redoping）

由于聚苯胺的合成反应总是在酸性介质中进行，所以作为反应直接产物的聚苯胺已经在反应过程中被作为介质的质子酸掺杂，从而具有导电性。若希望能改变掺杂质子酸的种类，则要进行相应的脱掺杂和再掺杂操作。即该掺杂方式是首先在某种酸掺杂作用下合成聚苯胺，经脱掺杂后再利用其他种类的酸进行掺杂[38]。

(1) 脱掺杂　脱掺杂是将合成得到的聚苯胺浸泡在碱性溶液中，比如 $0.5mol \cdot L^{-1}$的氨水或碳酸氢钠溶液中，经过一段时间后过滤、洗涤、干燥，即可得到本征态聚苯胺。脱掺杂在本质上是一个酸碱中和反应，反应速度很快，数分钟即可。

另外，也可以用超声波清洗的方法把质子酸从掺杂态聚苯胺中清洗掉，也是一

种有效的脱掺杂方法，也有利于环境保护。超声波脱掺杂的原理在于：掺杂/脱掺杂过程是一个动态的酸碱平衡反应，在动态平衡和超声波能量的共同驱使下，聚苯胺颗粒中的质子酸容易逃逸到作为清洗液的中性去离子水中，最终使得聚苯胺脱掺杂。

(2) 再掺杂　再掺杂时，本征态聚苯胺(不必预先干燥)浸泡于酸性溶液中一段时间，然后经过过滤、洗涤、干燥后即可得到掺杂态聚苯胺。所得掺杂态聚苯胺的导电性与作为掺杂剂的质子酸的酸性强弱有关。

3) 二次掺杂(secondary doping)

二次掺杂是指利用有机溶剂如间甲酚、氯仿为掺杂剂，使聚苯胺分子链排列和构象发生由“缠绕”至“扩展”的变化，促进分子链间相互作用，以进一步改善经功能质子酸掺杂后聚苯胺的结晶性与电导率。MacDiarmid 等首先提出“二次掺杂”的概念以区别于一次掺杂并进行了深入的原创性研究。我国的马永梅等[39,40]对聚苯胺复合导电聚合物的二次掺杂也进行了研究，结果显示，二次掺杂使聚苯胺与(苯乙烯-丁二烯)或氯磺化聚乙烯复合物经间苯酚二次掺杂后电导率提高了两个数量级，根据力学性能测试及断面 SEM 分析结果判断，可能是由于分子链展开与分子链间弱相互作用而组成导电通道造成的，但二次掺杂对抗张强度和伸长率影响不大。与一次掺杂相比，二次掺杂最大的优势在于利用脱掺杂工艺除去二次掺杂剂后，仍能保持二次掺杂带来的分子链排列与构象改变。

4) 共掺杂 (co-doping)

所谓共掺杂是指掺杂剂同时利用两种或两种以上的质子酸。这样就增加了对分子进行设计的自由度，如一种掺杂剂用以改善聚苯胺的加工、溶解性能，另外一种酸用以提高聚苯胺的电导率。曲济方等[41]在醇水溶液中制备了硫酸、油酸共掺杂的聚苯胺，利用 FTIR、UV-vis、DSC 和 SEM 对产物进行表征，并考察了产物的电化学性能。结果显示，产物呈鱼鳞状，电导率较高，为 2S·cm^{-1}，且电化学活性和热稳定性均好于单一掺杂剂。此外还有学者利用多金属氧酸盐、过渡金属离子和质子酸对聚苯胺进行共掺杂。

3.4.4　掺杂与脱掺杂过程

质子酸到达高分子链后，质子结合到高分子链上醌环的 N 原子上，使得醌环还原为苯环，且高分子链带上正电荷。为了保持链的电中性，掺杂剂的对阴离子也随之依附在高分子链附近。从化学反应的观点来看，掺杂过程实际上是一个酸碱中和的成盐反应，类似于氨水与质子酸的反应。从动力学上看，因为成盐反应速度很快，整个掺杂过程的速度由质子酸在聚苯胺颗粒中扩散过程控制。质子酸的扩

散速度受质子酸的体积、酸性强弱和聚苯胺的颗粒形貌等因素的影响。质子进入到高分子链上后，高分子链上的正电荷均匀分布于整个高分子链上，根据有关聚苯胺的导电理论，该电荷均匀分布的过程相当于双极化子分离为极化子。有关试验表明，参与聚苯胺导电的载流子是极化子。极化子可以看作是均匀分布在大分子链上的自由电荷的一种集体行为。

聚苯胺质子酸掺杂的特点可以归纳为：极限掺杂率是50%（按A^-/N），掺杂后形成的载流子是极化子；掺杂/脱掺杂过程是完全可逆的酸碱反应。在有些文献中，掺杂/脱掺杂过程（doping and undoping）也被形象地称为质子化/去质子化过程（protonation/deprotonation）。

参考文献

[1] 王佛松．聚苯胺的掺杂反应[J]．武汉大学学报，1993，(6)：65-73.

[2] 屠晶景，宁永功，李元勋．XPS对电导性纳米聚苯胺的性能表征[J]．化学与生物工程，2006，23(3)：15-21.

[3] 康茹珍，杨善武，贺信莱等．反应物中氧化剂和掺杂剂浓度对聚苯胺性能与结构的影响[J]．北京科技大学学报，2005，17(1)：45-49.

[4] 阚锦晴，穆绍林．氧化剂对聚苯胺性质的影响[J]．高分子学报，1989，4：465-471.

[5] 于化江，武克忠，王庆飞等．不同质子酸掺杂对苯胺电聚合速率影响的确定[J]．河北师范大学学报(自然科学版)，2008，32 (1)：79-84.

[6] 杨春明，陈迪钊，方正等．聚苯胺在有机溶剂中掺杂质子酸的光谱及其因子分析法解谱[J]．高等学校化学学报，2002，23(6)：1198-1201.

[7] 王利祥，王佛松．导电聚合物——聚苯胺的研究进展 I. 合成链结构和凝聚态结构化学[J]．应用化学，1990，7(5)：1-10.

[8] 苏静，王庚超，邓惠山等．掺杂质子酸的类型对聚苯胺结构和电导率的影响[J]．功能高分子学报，2002，15(2)：122-126.

[9] 林薇薇，丁力，张卫英等．掺杂剂类型和浓度对聚苯胺微波介电性能的影响[J]．化学物理学报，1996，9(3)：282-286.

[10] 蔡林涛，姚士冰，周绍民．聚苯胺的成核及生长机理[J]．化学学报，1995，53：1150-1156.

[11] 吐尔逊·阿不都热依木，张校刚．温度对固相聚合反应盐酸掺杂聚苯胺的影响[J]．功能材料，2004，35(3)：330-332.

[12] Machado D S, Moraes S R, Motheo A J. Aspects of the chemical synthesis of Pani-DBSA and its properties[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2006, 447(3): 215-222.

[13] Kim B J, Oh S G, Han M G et al. Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in SDS micellar solutions [J]. Synthetic Metals, 2001, 122(2): 297-304.

[14] Gospodlnova N, Mokreva P, Tsanov T et al. A new route to polyaniline composite [J]. Polymer Communication, 1997, 38(3): 744-746.

[15] Jaroslav S, Irina S. On the origin of colloidal particles in the dispersion polymerization of aniline [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 274(2): 489-495.

[16] 王氢，邓家棋．正交试验选择组织电极的最佳分析条件[J]．分析化学，1994，22(6)：615-618.

[17] 王利祥，王佛松．导电聚合物—聚苯胺的研究进展 II. 电子现象、导电机理、性质和应用[J]. 应用化学，1990，7(6)：1-8.
[18] Mazeikiene R, Malinauskas A. Kinetic study of the electrochemical degradation of polyaniline. Synth Met, 2001, 123: 349-354.
[19] Okamoto H, Okamoto M, Kotaka T. Effect of counter ions in electrochemical polymerization media on the structure and responses of the product polyaniline films. III: Structure and properties of polyaniline film prepared via electrochemical polymerization. Polymer, 1999, 40 (2): 407-417.
[20] Zotti G, Cattarin S, Comisso N. Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline: The role of anions in the polymerization mechanism. J. Electroanal. Chem., 1988, 239: 387-396.
[21] Han M G, Cho S K, Oh S G. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution [J]. Synth. Met, 2002, 126:54-60.
[22] Moultion S E, Innis P C, Kane-Maguire L P. Polymerization and characterization of conducting polyaniline nanoparticles dispersions [J]. Current Applied Physics, 2004, 4: 402-406.
[23] Rao P S, Subrahmanya S, Sathyanarayana D N. Inverse emulsion polymerization: a new route for the synthesis of conducting polyaniline [J]. Synth Met, 2002, 128: 311-316.
[24] 马利，陈云，刘家和．微乳液法合成纳米聚苯胺的研究[J]. 包装工程，2005，1(26)：57-59.
[25] 李新贵，李碧峰，黄美荣．苯胺的乳液聚合及应用[J]. 塑料，2003，32(6)：32-40.
[26] Collins G E, Buckiey L J. Conductive polymer-coated fabrics for chemical sensing [J]. Synthetic Melals, 1996, 78(2): 94-101.
[27] Wilbur J M, Sandreczki T C, Brown M et al. A representative of a new class of conducting oligomer: acetylene-terminated polyaniline [J]. Synthetic Metals, 1996, 82(3): 175-181.
[28] Javadi HHS, Angelopoulos M, MacDiarmid A G et al. Conduction mechanism of polyaniline: Effect of moisture [J]. Synthetic Metal, 1988, 26(1): 1-8.
[29] 殷敬华，莫志深．现代高分子物理学(上)[M]. 北京：科学出版社，2001.
[30] 林森浩，荣廷文，景遐斌等．聚苯胺薄膜的离子束效应[J]. 高分子学报，1994，1：48-54.
[31] 陆珉，吴益华，姜海夏．导电聚苯胺的特性及应用[J]. 功能材料，1998，29(4)：353-356.
[32] Wnag L, Jing X, Wang F. Polytoluidines with different degrees of oxidation and their doping with HCl. Synthetic Metals, 1989, 29(1): 363-370.
[33] 於黄中，陈明光，黄河．不同类型的酸掺杂对聚苯胺结构和电导率的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版)，2003，31(5)：21-24.
[34] Lundberg B, Salaneck W R. Pressure-temperature and field dependence of hopping conduction in polyaniline [J]. Synth Met, 1987, 21(1-3): 144-147.
[35] Epstein A J, Ginder J M, Zuo F et al. Insulator-to-metal transition in polyaniline [J]. Synth Met, 1987, 18(1-3): 304-309.
[36] Javadi HHS, Laversanne R, Epstein A J et al. ESR of protonated "emeraldine": Insulator to metal transition [J]. Synthetic Metals, 1989, 29(1): 439-444.
[37] Cao Y, Paul Smith, Alan J. Heeger. Counterion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. Synthetic Metals, 1992, 48(1): 91-97.
[38] Li W, Wan M. Stability of polyaniline synthesized by a doping-dedoping-redoping method [J]. J Appl Polym Sci, 1999, 71(1-4): 615-621.
[39] 马永梅，王向阳，过俊石等．二次掺杂对聚苯胺导电复合物性能的影响[J]. 高等学校化学学报，

1997，18(9)：1560-1564.
[40] 马永梅，刘小武，过俊石等．聚苯胺/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯复合材料伸长过程中的导电性变化[J]．高分子学报，1998，1：14-20.
[41] 曲济方，张生万，马望京等．在醇水溶剂中硫酸、油酸共掺杂聚苯胺的研究[J]．功能材料，2002，33(1)：57-59.

第 4 章　丙酮/水双组分体系中聚苯胺的制备与表征

聚苯胺的物理化学性能强烈依赖于合成和掺杂工艺，不同条件下得到的产物性能有所差异。即使同一条件下不同的研究者往往得到不同的结果，因此聚苯胺在掺杂态下的加工性依然是一大难题，限制了聚苯胺的应用。

聚苯胺的化学聚合一般在酸性水溶液中用氧化剂使苯胺氧化聚合。所用的氧化剂有$(NH_4)_2S_2O_8$、$K_2Cr_2O_7$、KIO_3 和 H_2O_2 等。聚合反应一般要求在较低温度和氮气保护下进行，所得产物一般为墨绿色粉末，电导率为 1～10 $S \cdot cm^{-1}$，产率为 30%～70%[1~3]。聚苯胺具有良好的空气稳定性和耐氧化性能，是目前最有希望在实际中得到应用的导电聚合物。在聚合反应过程中，氧化剂引发苯胺聚合，质子酸掺杂使聚苯胺分子链间发生氧化还原反应而生成苯醌阳离子自由基，部分削弱了共轭键，使电荷能在分子链上振动而导电[4]。为提高聚苯胺的电导率和产率，氧化剂和质子酸的选择成为本工艺的关键。与其他合成方法相比，化学法合成聚苯胺主要受单体浓度，氧化剂种类和浓度，质子酸种类和浓度，反应温度和时间等因素影响。由于苯胺的聚合是一种阳离子自由基氧化沉淀聚合反应，聚合首先生成聚苯胺低聚物，从而引发反应，但在链增长阶段反应发生自加速而迅速进行；整个过程难以控制，导致分子质量分布加宽，缺陷增多，严重影响了产物的导电性。在水体系或有机溶剂体系中合成的聚苯胺导电性和稳定性均不佳[5,6]。

因此，我们尝试用丙酮和水双组分体系，通过调节丙酮含量和复合氧化剂的用量来控制聚合速度和氧化程度，以达到控制聚苯胺分子质量、提高聚苯胺导电性和稳定性的目的。根据正交实验研究结果，选用 H_2SO_4 为掺杂剂，过硫酸铵(APS)和重铬酸钾(PDS)为复合氧化剂，考察丙酮/水双组分体系中，掺杂剂浓度、氧化剂配比及浓度、掺杂时间、温度等因素对聚苯胺性能的影响，进一步研究聚苯胺结构与导电性、热稳定性的关系，获得较佳制备工艺，制备出硫酸掺杂态聚苯胺(PANI-SA)。

4.1　实 验 部 分

1) PANI-SA 的合成

① 将一定浓度 H_2SO_4、丙酮和水配成 250mL 混合溶液，取 150mL 混合溶液

和一定量的 An 混合并超声分散 30min 后，得到苯胺盐溶液；并将苯胺盐溶液注入三颈瓶中，用水液恒温至一定温度；

② 另外，取一定量的 APS 和 PDS 分别溶于剩余的 H_2SO_4、丙酮和水的混合溶液。在电磁搅拌下，再将 APS 和 PDS 溶液同时缓慢加入三颈瓶的反应体系中，滴加时间为 1h 左右。整个反应持续数小时，实验温度用冰水溶液控制在 5～30℃；

③ 反应结束后，静止 24h 后用 G4 砂芯漏斗过滤，沉淀，洗涤数次，60℃真空干燥备用，所得墨绿色粉末为 PANI-SA。反应实验装置如图 4.1 所示。

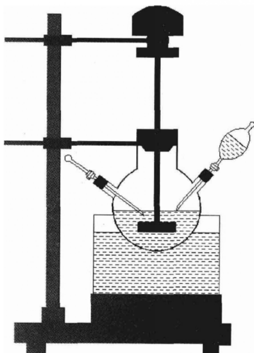


图 4.1　PANI-SA 实验反应装置图

2）本征态聚苯胺(PANI-EB)的合成

为了测量产率，将上述所得 PANI-SA 浸泡在 $1mol \cdot L^{-1}$ 氨水溶液，超声波 15min 脱掺杂，过滤，洗涤，60℃真空干燥，得到粉末状 PANI-EB。

3）聚合过程的跟踪

由于苯胺聚合是氧化聚合，可以通过测量开路电位监视反应过程。实验中氧化剂需一次性加入，为使反应体系温度不至于过高，此时把 An、复合氧化剂和 H_2SO_4 均减半。将铂电极和甘汞电极插入反应液，用欧姆表测量聚合过程的开路

电位。将一组石英片和铂电极插入反应液里，在不同的时间和电位分别取出，迅速用大量水冲洗，60℃下真空干燥，从而获得反应过程中间分离体。

4.2 PANI-SA 性能评价及其影响因素

4.2.1 复合氧化剂中两组分含量对 PANI-SA 性能的影响

在 5℃不加氮气保护条件下，$V_{丙酮}/V_{水}=0.2$，$[An]=0.5mol \cdot L^{-1}$，$[H_2SO_4]=1mol \cdot L^{-1}$，[复合氧化剂]$=0.4\ mol \cdot L^{-1}$，聚合时间为 8h，研究复合氧化剂中 APS 与 PDS 的配比对产物电导率和产率的影响。实验结果见表 4.1。由表可知，在氧化剂总摩尔量不变的条件下，PDS 所占比例越大，电导率先增大后减小。造成上述现象的原因可能与这两种氧化剂在溶液中的分解速率有关。APS 的分解速率较快，在聚合初期产生大量活性种引发单体聚合，聚合中、后期聚合速率将变得很慢；当复合氧化剂中 APS 含量较多时，聚合初期聚合速率比较快，在聚合初期苯胺直接被氧化成完全氧化态，故电导率较低。而随着 PDS 用量增大到 10∶1 时，产率影响不太明显；但继续增加 PDS 的用量，产率又明显降低。这与任斌[7]等报道的用 PDS 作氧化剂合成的聚苯胺的电导率最高达 $4.81S \cdot cm^{-1}$，产率却只有 37.8%相一致，这可能是由 PDS 在水中的溶解度较小导致的。当 APS 与 PDS 的配比为 10∶1 时，聚合反应在整个反应过程中能以较均匀的速度进行，此时电导率和产率均较高。

表 4.1 APS/PDS 配比对产物电导率和产率的影响

APS∶PDS	电导率/($S \cdot cm^{-1}$)	产率/%
20∶1	5	88.6
15∶1	13.9	87.7
10∶1	21.3	85.3
7.5∶1	21.5	78.7
5∶1	21.8	61.4

4.2.2 复合氧化剂用量对 PANI-SA 性能的影响

其他条件保持不变，氧化剂中 APS 与 PDS 的配比为 10∶1，研究复合氧化剂用量对产物电导率和产率的影响，实验结果见图 4.2。

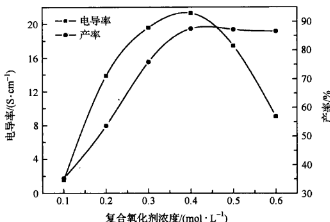


图 4.2 复合氧化剂用量对产物电导率和产率的影响

由图 4.2 可知，随氧化剂用量增加，电导率先增大后减小，并且峰值两侧呈现很陡的变化；而产率逐渐增大到一定值后变化不大。当氧化剂用量为 0.4mol • L^{-1} 时，电导率和产率均有最大值，分别为 21.5S • cm^{-1} 和 89.2%。为探讨复合氧化剂浓度对产物氧化程度的影响，对复合氧化剂浓度分别为 0.1mol • L^{-1}、0.4mol • L^{-1} 和 0.6mol • L^{-1} 所得的产物进行 FTIR 分析，如图 4.3 所示。

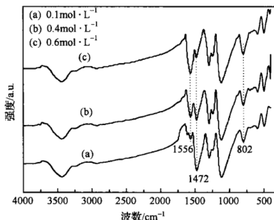


图 4.3 不同复合氧化剂浓度下所得产物的 FTIR

由图 4.3 可知，三种浓度下所得产物的主要吸收峰位置基本相同，说明它们的结构基本相同。但是在 1556cm^{-1} 处(代表醌式结构)和 1472cm^{-1} 处(代表苯式结构)特征峰的强度不同，说明结构中苯式结构和醌式结构的含量不同。而802cm^{-1} 处(代表 1,4 取代苯环 C—H 平面外弯曲振动)特征峰的强度变化不大，说明苯胺是以头-尾连接形式聚合，形成具有较长共轭结构的 PANI-SA，使它具有较高的电

导率。当复合氧化剂用量很小时，$1472cm^{-1}$处特征峰强度远远高于 $1556cm^{-1}$处特征峰强度，这是由于氧化剂在反应体系中很快被消耗，PANI-SA 绝大部分处于还原态；当氧化剂用量适当时，$1472cm^{-1}$处和 $1556cm^{-1}$处特征峰强度较接近，说明 PANI-SA 处于本征态；而当氧化剂用量过多时，$1472cm^{-1}$处特征峰强度远远低于 $1556cm^{-1}$处特征峰强度，由于 PANI-SA 被氧化过度，即苯胺反应的活性中心多，反应速度快，不利于生成高分子质量的聚合物，过量的氧化剂还可以使生成聚合物的主链进一步氧化，破坏主链共轭结构，使之裂解为低分子化合物，甚至产生交联、支化和形成氢键等。

综上所述，电导率随氧化剂用量的增大也呈现先增加后减小的变化趋势，随着氧化剂用量的增大，它在体系中浓度增加，自由基数目逐渐增多，粒子碰撞概率变大，使得苯胺发生聚合反应，但达到平衡后，氧化剂用量过大容易使苯胺聚合过程的稳定性变差，体系中 PANI-SA 易转化为醌式结构，破坏 PANI-SA 分子链内大 π 共轭结构，使电导率减小，有报道称会成数量级减小[8]。由此可见，当氧化剂浓度为 0.4mol · L^{-1}时，所得产物的电导率和产率均为最大值。

4.2.3 丙酮与水配比对 PANI-SA 性能的影响

在其他条件不变的情况下，研究有机溶剂/水双组分体系中丙酮与水的配比对产物产率和电导率的影响，实验结果如图 4.4 所示。由图可知，随着 $V_{丙酮}/V_{水}$（体积比）从 0 上升到 0.35，产物的电导率和产率均是先增大后减小。当 $V_{丙酮}/V_{水}$ 为 0.2 时产物的产率和电导率均有最大值，并且峰值两侧呈现很陡的变化。通过测量不同丙酮/水体积比所得产物的黏度，计算产物的黏均分子质量，结果如表 4.2 所示。

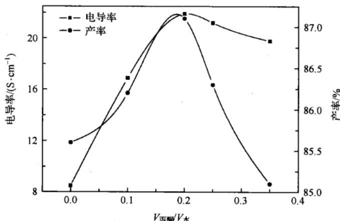


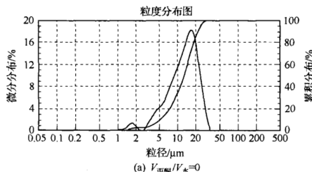
图 4.4 丙酮/水双组分体系对产物性能的影响

表 4.2　在丙酮/水体系中溶解于 THF 和 NMP 的产物的分子质量

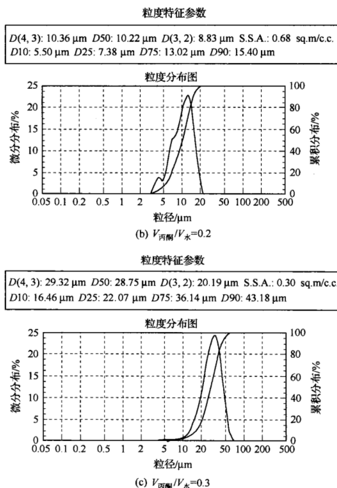
丙酮/水体积比	溶剂组分	溶解量/%	$[\eta]/(\mathrm{dl\cdot g^{-1}})$	黏均分子质量
0	同时溶于 THF 和 NMP	63.5	0.032	344
	仅溶于 NMP	34.5	0.158	1698
0.1	同时溶于 THF 和 NMP	32.7	0.045	484
	仅溶于 NMP	66.3	0.378	4064
0.2	同时溶于 THF 和 NMP	10.8	0.051	548
	仅溶于 NMP	89.2	0.505	5429
0.25	同时溶于 THF 和 NMP	15.7	0.069	742
	仅溶于 NMP	84.3	0.513	5515
0.3	同时溶于 THF 和 NMP	20.6	0.072	774
	仅溶于 NMP	79.4	0.558	5998

由表 4.2 可知，随着丙酮的加入，同时溶解于 THF 和 NMP 溶剂中产物的量先减小后增大，仅溶解于 NMP 溶剂中产物的量先增大后减小；而黏度和黏均分子质量都是逐渐增大。当丙酮/水体积比为 0.2 时，产物仅有 89.2%溶解于 NMP，其黏均分子质量为 5429。根据平均分子质量值，高分子质量的 PANI-SA 分子单元数为 59，说明此时产物中大分子的数量多，小分子的数量较少。另外，除去可溶于 THF 和 NMP 的粉末外，还有极少量不溶性粉末，这可能是由于在苯胺氧化聚合过程中，发生一些副反应生成的副产物和交联产物。

取少量粉末放入激光粒度分析仪中，分散介质为无水乙醇，超声分散 5min 后，测量不同体系中的粒径分布如图 4.5 所示。从图可以看出，丙酮的加入使得产物的粒度分布均匀，并且平均粒径更小。但继续增加丙酮的用量，又会使得产物的粒度急剧增大。



(a) $V_{丙酮}/V_{水}=0$



(b) $V_{丙酮}/V_{水}=0.2$

(c) $V_{丙酮}/V_{水}=0.3$

图 4.5　产物的激光粒度分布

因此，加入一定量的丙酮形成有机溶剂/水双组分体系，对控制产物的粒度和分子质量都有利。聚合双组分体系控制 $V_{丙酮}/V_{水}$（体积比）为 0.2 左右聚合，所得产物的各项性能较好。另外，由本方法合成的 PANI-SA 还有一个潜在的优点，即在不降低导电性的前提下，掺杂态 PANI-SA 更容易和普通高聚物共混。

4.2.4　反应温度对 PANI-SA 性能的影响

温度对掺杂态 PANI-SA 的影响可从两方面来考虑：一方面从动力学角度分析，升高温度有利于酸分子扩散，能加速掺杂，这对提高掺杂态 PANI-SA 的电导率是有利的；另一方面提高温度会加速 PANI-SA 在酸性溶液中的水解程度，破坏

PANI-SA 的链结构，对提高电导率不利。在聚合反应体系中，保持其他条件不变，研究改变反应温度对反应产物性能的影响，实验结果如图 4.6。从图可以看出，随着温度的升高，电导率和产率均有不同程度的下降。

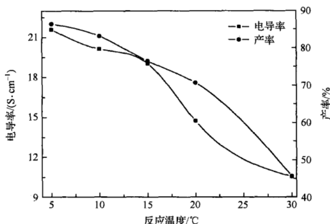


图 4.6　反应温度对产物性能的影响

结合不同反应温度下产物的 FTIR(图 4.7)可得，在低温时，802 cm^{-1}处(代表1,4 取代苯环 C—H 平面外弯曲振动)特征峰的强度最大，随着温度的升高该峰的强度逐渐减弱。这说明温度较低时，反应的诱导期相对较长，有利于生成"头-尾"有序连接的产物；当温度过高时，由于苯胺聚合是放热反应，过高的温度不利于产物生成"头-尾"有序结构的高分子链，还会使产物氧化断链，最终影响产物的性能，这一结果与文献[9]报道一致。另外，由于 H_2SO_4 分子尺寸小，扩散速度较快，提高温度会加速 PANI-SA 在酸性溶液中的水解程度，破坏 PANI-SA 的链结构，对提

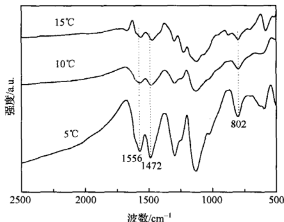


图 4.7　不同聚合温度下所得产物的 FTIR

高电导率不利。这一结果可以从 FTIR 看出，随着温度的升高所得产物的各峰强度均有不同程度的降低，因此需要采用低温聚合。

4.2.5　反应时间对 PANI-SA 性能的影响

在聚合反应体系中，保持其他条件不变，研究改变反应时间对产物性能的影响，实验结果如图 4.8。由图可见，随着反应时间增加，产物的电导率和产率均表现为先增大后减小，获得最大电导率和产率的反应时间在 6h 附近。但是，电导率在反应 2～4h 之间增加幅度最大，说明此过程主要发生质子酸的掺杂反应；产率在反应 2h 之后增幅不大，说明苯胺聚合反应主要发生在 2h 之前。另外，从图 4.8 还可看出，产物的产率均随反应时间延长而增大，且增大至一定值后开始趋于平稳。由反应速率定义可知，该曲线斜率即为反应速率，反应速率呈现：0.5～2h 加速，2～6h 减速，后期平稳的规律。值得一提的是，这些行为与自由基聚合动力学特征吻合，进一步印证这一结果可以通过产物的黏度来证实，图 4.9 为反应时间对产物特性黏度的影响，特性黏度主要由分子质量和分子间作用力大小决定。

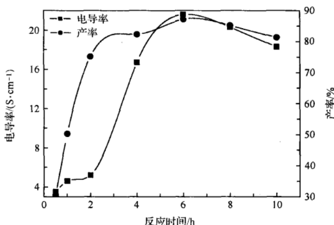


图 4.8　反应时间对产物性能的影响

从图 4.9 可看出，特性黏度在 2h 后增加幅度不大，这是由于自由基聚合在极短时间(2h)内即形成大分子，聚合度很快趋于饱和。在 2～4h 阶段，掺杂率随掺杂时间急剧上升(如图 4.8)，大量对阴离子附着在分子链上会造成分子质量迅速增大，但同时对阴离子存在会减弱分子间的作用力，最终导致特性黏度随反应时间增大的增幅不大。6h 后特性黏度有下降的趋势，这是由于氧化时间过长造成副反应增加，分子链共轭 π 结构被破坏，减少了位移载流子，低聚物副产品增加所造成的，这一结果与文献[10,11]报道一致。

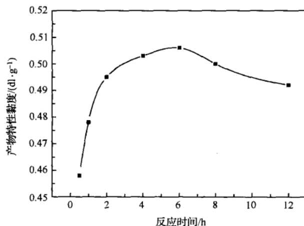


图 4.9 反应时间对产物特性黏度的影响

4.2.6 H_2SO_4 浓度对产物性能的影响

掺杂态聚苯胺在用氨水脱掺杂之后得到本征态聚苯胺，电导率为 1.71×10^{-9} $S\cdot cm^{-1}$，属于绝缘材料，经过质子酸掺杂后，得到墨绿色产物，掺杂后电导率提高了7个数量级。反应体系中的酸浓度对苯胺的聚合反应物的性能有一定的影响，根据前面的讨论，保持其他合成条件不变，研究 H_2SO_4 浓度对产物性能的影响，结果如图4.10所示。

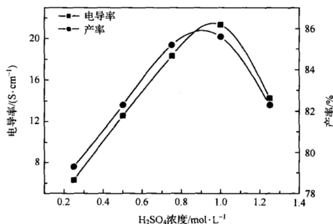


图 4.10 H_2SO_4 浓度对产物性能的影响

由图 4.10 看出，随着 H_2SO_4 浓度逐渐增大，产物电导率和产率呈现先增大后减小的趋势。当 H_2SO_4 浓度为 1 mol · L^{-1}时，电导率和产率均有最大值。说明 H_2SO_4 的浓度不是越大越好，同样有一个最佳值。结合 XRD 图谱(图 4.11)可知，H_2SO_4 浓度升高时，产物结晶度愈好，电导率也较高。当 H_2SO_4 浓度为 1mol · L^{-1}时，产物的结晶度好，电导率有最大值，之后继续增加 H_2SO_4 浓度，产物的电导率逐渐下降，产物的结晶度也变差。这是由于 H_2SO_4 浓度的改变会强烈影响所得产物的分子链结构。随着 H_2SO_4 浓度的升高，所得产物中偶氮基团及苯环 1,4-取代结构单元逐渐增加，使得结晶度提高。同时，随掺杂度的提高，苯-醌间的二面角逐渐减小，有利于电子运动，并且掺杂剂在分子链间起到了小分子的增塑作用，使产物电导率升高并达到最大值。当 H_2SO_4 浓度达到 1.25mol · L^{-1}时，由于 PANI-SA 分子主链上同时含有无规则分布的苯环和醌环单元，分子链比较僵硬，因而限制了分子链的运动及规则排列，结晶度变差。之后再继续增加 H_2SO_4 浓度，由于硫酸根离子的引入进一步增加了分子链间苯环之间相对运动的空间位阻，使 PANI-SA 难以结晶，结构完整性被破坏，导致电导率下降[12]。

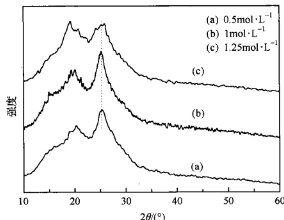


图 4.11　不同 H_2SO_4 浓度下产物的 XRD 图谱

因此，综合考虑上面五个方面的影响因素，确定 PANI-SA 的较佳聚合条件为 [An]=0.5mol · L^{-1}，[复合氧化剂]=0.4mol · L^{-1}(其中 APS 与 PDS 的配比为 10∶1)，[H_2SO_4]=1mol · L^{-1}，$V_{丙酮}/V_{水}=0.2$，反应温度 5℃左右，反应时间为 6h 左右。

4.3　PANI-SA 和 PANI-EB 结构及表面形貌

我们对在较佳条件下合成的 PANI-SA 和 PANI-EB 的结构及表面形貌等进行表征分析如下。

4.3.1　FTIR 分析

对 PANI-SA 和 PANI-EB 进行 FTIR 分析，结果如图 4.12 所示。PANI-SA 及 PANI-EB 的 FTIR 图谱中各吸收峰与基团的对应如表 4.3 所示，两者的区别有以下几点：

① 除 1240cm^{-1} 处发生蓝移外，其他吸收峰均发生红移且峰形变宽。红移可能是由于亚胺氮原子经质子酸掺杂后一部分正电荷离域至芳环，使芳环电子云密度下降，振动频率降低，宽度增加。说明掺杂后分子链上电子离域程度增加，使得电荷对称分布于链周围，增强了整条分子链的对称性；

② 醌环和苯环骨架振动的吸收峰位置在 PANI-SA 中虽发生了一定的红移，宽度增加，但两者强度比值(代表分子链的氧化程度)基本不变。一方面，证明实验中合成的聚苯胺属于中间态的聚苯胺盐；另一方面，说明掺杂并未改变分子链的化学状态，属于非氧化还原掺杂；

③ 1240cm^{-1} 处的吸收峰是 PANI-SA 的独特吸收峰，来自双极化子结构，在 PANI-EB 中也出现了，可能是因为氧化剂中的对阴离子在聚合过程也发生了部分掺杂；

④ 820cm^{-1} 和 799cm^{-1} 处的吸收峰比较明显，说明苯胺是以头-尾连接形式聚合。

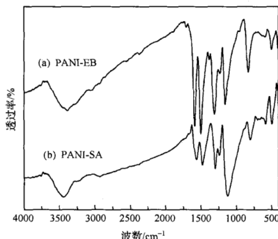


图 4.12　PANI-SA 和 PANI-EB 的 FTIR

表 4.3 PANI-SA 和 PANI-EB 有机基团与 FTIR 峰的对应关系

振动基团	PANI-EB/cm^{-1}	PANI-SA/cm^{-1}	偏移(PANI-EB)/cm^{-1}
N—H 伸缩振动	3387	3356	红移 31
醌环骨架振动	1588	1563	红移 25
苯环骨架振动	1499	1477	红移 22
N—B—N 伸缩振动	1306	1297	红移 9
N═Q═N 类电子吸收	1228	1240	蓝移 12
N═Q═N 结构模式振动	1156	1119	红移 37
1,4 取代苯环 C—H 平面外弯曲振动	820	799	红移 21

分析表明，通过掺杂后聚苯胺中的亚胺基(—N═)转变成阳离子自由基，并且部分阳离子自由基的正电荷离域到苯环结构中的胺基氮(—N—)上。可以推断质子酸的掺杂是一个质子化过程，并且质子化反应优先发生在醌环结构单元的亚胺基(—N═)氮原子上[13]。

4.3.2 Raman 分析

图 4.13 为 PANI-EB 和 PANI-SA 的 Raman 图。由图可知，1491cm^{-1}、1219cm^{-1}和 1163cm^{-1}处特征峰(代表醌二亚胺结构)的强度有很大程度的减弱，甚至消失；而 1594cm^{-1}和 1000～400cm^{-1}处特征峰(代表苯环结构)的强度则逐渐增加。这表明掺杂反应破坏了 PANI-SA 中的醌二亚胺结构单元(Q)，生成新的结构单元。在 1500～1250cm^{-1}之间，出现两个较强散射峰(1414cm^{-1}和 1330cm^{-1})，从峰值考虑，它们分别来自醌二亚胺和苯二胺的 C—N 伸缩振动。说明苯二胺结

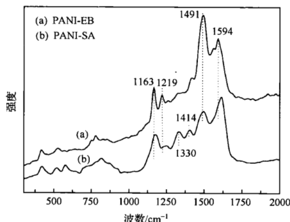


图 4.13 PANI-SA 和 PANI-EB 的 Raman 图(激发线：514.5nm)

构因电荷在分子链上的离域分布而发生了局部改变。1491cm^{-1}是来自醌二亚胺基团在 C═C 和 C═N 的联合伸缩振动，因共轭效应较强及电荷离域较大，使 C═C，C═N 的双键成分减少，该峰频率降低且变宽。

4.3.3　UV-vis 分析

图 4.14 是 PANI-EB 和 PANI-SA 采用固体反射法测得的 UV-vis 图。由图可见，PANI-EB 的吸收峰在 284nm 和 502nm 处，而 PANI-SA 在 633nm、460nm 和 327nm 处出现吸收峰，两者的吸收强度存在较大差异。经分析原因是：

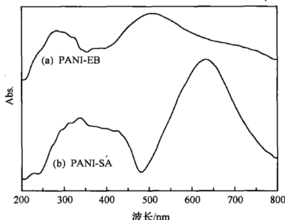


图 4.14　PANI-SA 和 PANI-EB 的 UV-vis 图

① 在 327nm 附近的吸收峰归属于 PANI-SA 内苯环的 π—π^* 跃迁，即由苯环最高占有轨道能级激发至最低空轨道能级（HOMO-LUMO）。633nm 附近的吸收峰归属于 PANI-SA 链上的醌环 π—π^* 激发跃迁。PANI-SA 在 460nm 附近的吸收峰归属于双极化子跃迁峰（BP_2-LUMO 和 HOMO-BP_1）。

② 与 PANI-EB 吸收峰位置相比，PANI-SA 内苯环 π—π^* 跃迁吸收峰向长波方向移动。掺杂态与本征态聚苯胺所产生的吸收峰移动效应不同。PANI-EB 由于氮原子不存在孤对电子，不能与苯环产生共轭效应。PANI-SA 在醌环氮原子上发生掺杂，但由于分子链内的氧化还原反应，电荷平均化，每个氮原子均有部分电荷，形成大的共轭体系，电子离域程度增加，从而 π—π^* 跃迁所需能量降低，能级间能隙宽度变窄。因此，PANI-SA 的吸收峰发生移动。

③ PANI-EB 中 502nm 处的吸收峰经掺杂后移至 633nm 处（PANI-SA），同时出现极化子峰。极化子峰是由于亚胺氮原子发生质子化反应，生成荷电元激发态极化子。对于完全掺杂态聚苯胺，分子内的醌环消失，极化子峰 BP_1 出现在

460nm 处，BP_2 应该出现在约 950nm 处。因实验设备测量条件所限，未测量波长大于 900nm 的紫外吸收部分。所制备的 PANI-SA 属于部分掺杂态。

4.3.4 元素分析

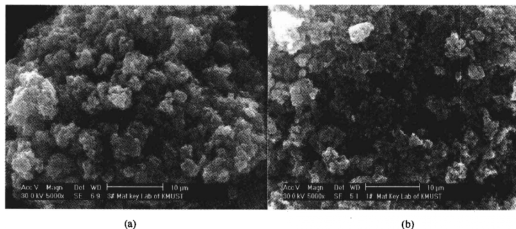
PANI-EB 和 PANI-SA 的元素分析及对 PANI-EB 的理论计算结果见表 4.4。从表中可以看出，该实验条件下所得 PANI-EB 的 C、N 和 H 元素含量比例与理论值十分接近。结合前面的 FTIR 及 UV-vis 分析结果，表明此时通过氧化聚合所得的 PANI-EB 在结构上与图 2.1 所示很接近，而 PANI-SA 的结构是图 2.1 的结构通过质子化后所得。

表 4.4 PANI-EB 和 PANI-SA 产物的元素组成(wt%)

	C/%	N/%	H/%	O/%	S/%
PANI-EB (理论值)	79.56	15.47	4.97	—	—
PANI-EB	73.89	14.02	4.54	2.62	—
PANI-SA	53.11	10.25	4.00	20.13	10.69

4.3.5 SEM 分析

图 4.15 为在荷兰飞利浦公司的 XL30 E SEM 型扫描电镜观察到的 PANI-EB 和 PANI-SA 的 SEM 图像。由图可见，PANI-EB 分布较为松散，由小的颗粒集聚，呈棉花状，形状不规则；与 PANI-SA 相比，细小颗粒松散聚集成较大基团。



(a) (b)

图 4.15 PANI-EB(a)和 PANI-SA(b)的 SEM 图像

PANI-SA则多数以团聚状存在，团聚构成致密的颗粒，这是由于PANI-SA分子链间作用力较大造成的。

4.4　聚合机理探讨

4.4.1　聚合过程的开路电位

为研究丙酮对聚苯胺分子质量的调节作用，对苯胺聚合过程的开路电位作实时跟踪。如图4.16所示为不同体系聚合的开路电位和温度随反应时间的变化曲线。加入氧化剂后，开路电位随时间先迅速上升，但此时反应体系的颜色、温度无明显变化。当体系出现淡蓝色(A点)，预示着聚合反应开始，这时体系温度没有明显升高，说明此时反应很慢。随着聚合进行，体系出现蓝色沉淀，并越来越多，反应温度开始升高(B点)，且升温速度越来越快，表明发生自加速反应。反应进行到C点时，电位开始明显下降，升温速度减慢，并很快达到最高点(D点)，蓝色沉淀变为蓝绿色。在此以后，开路电位和温度都迅速下降，聚苯胺变为绿色沉淀。由此可得出聚合反应分为三个过程：①加入氧化剂后的诱导期及链引发期。由于诱导期和链引发期无法观察区分，因此很难确定具体链的引发反应时间。②A～D，链增长期，反应越来越快，但沉淀基本保持蓝色，在聚合后期(C～D)，氧化剂几乎消耗

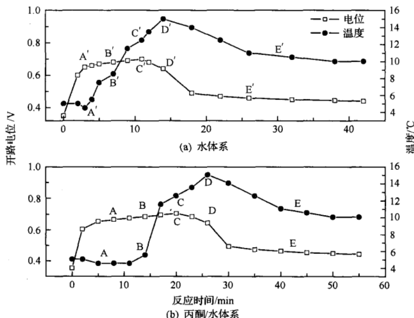


图4.16　不同体系聚合的开路电位和温度随反应时间的变化曲线

殆尽，沉淀由蓝色向绿色转变。③D-结束，链终止期，聚苯胺由蓝绿色完全转变为翠绿色，即生成聚苯胺的中间氧化态。

由图 4.16 可见，在丙酮/水双组分体系中，聚合过程维持高电位的时间比纯水体系有很大延长。在进一步的实验中，发现随着丙酮含量增加，聚合的链增长时间（$t_A \sim t_D$）和自加速反应时间（$t_B \sim t_D$）均有延长。显然，链增长时间和自加速反应时间的延长对改善聚苯胺结构有利。由于链增长过程中链引发仍然存在，相对于链引发速度，链增长速度的降低造成链增长活性点增多，进而导致聚苯胺分子质量降低。同时，较低的聚合速度有利于生成具有规整结构的聚苯胺，使聚合物具有更好的溶解性。

4.4.2 中间体产物的 FTIR 分析

由前面的分析得出，在链增长期，聚合溶液及生成的沉淀为蓝色。因为有丙酮的加入延长了链增长时间，使得有足够的时间对聚合中间体进行分离和分析。

图 4.17 中的 FTIR 谱线 1、2、3、4 分别为图 4.16 中 B、C、D、E 点取出产物的谱线。各样品的 FTIR 总体上是相似的，醌环(Q)骨架振动在 1565cm^{-1}左右，苯环(B)骨架振动在 1475 cm^{-1}左右，N—B—N 伸缩振动在 1297 cm^{-1}左右，N═Q═N结构模式振动在 1120 cm^{-1}左右，1，4 取代苯环 C—H 平面外弯曲振动在 800cm^{-1}左右，说明苯胺是以头-尾连接形式聚合的。但各谱线在细节上，特别是醌环骨架振动与苯环骨架振动峰的相对强度上呈现差别，即随着聚合时间的延长，

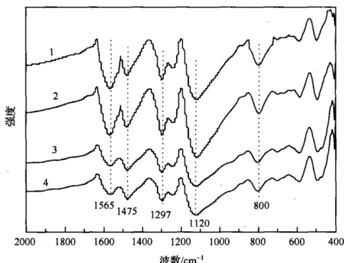


图 4.17 不同反应阶段样品的 FTIR

1-B 点；2-C 点；3-D 点；4-E 点

醌环骨架振动峰强度逐渐减弱，而苯环骨架振动峰强度逐渐增强。根据醌环的骨架振动对应的吸收峰和苯环的骨架振动对应的吸收峰的强度比值（I_Q/I_B）可以定性判断氧化程度[14]，结果如表 4.5 所示。在中间氧化态，醌环骨架振动所对应的吸收峰稍弱于苯环骨架振动所对应的吸收峰，即 I_Q/I_B 接近于 1；在完全还原态，没有出现醌环骨架振动对应的吸收峰；而在较高氧化态，醌环骨架振动所对应的吸收峰强于苯环骨架振动所对应的吸收峰，I_Q/I_B 大于 1。由表可知，在 B、C 点（图 4.16）时 I_Q/I_B 大于 1，聚苯胺处于较高的氧化态。随着聚合进行到 E 点（图 4.16）时 I_Q/I_B 为 0.97，聚苯胺处于中间氧化态。由此可以得出：在苯胺聚合的链增长期，聚苯胺以较高氧化态存在；在苯胺聚合的链终止期，聚苯胺由较高氧化态逐渐转变为中间氧化态。

表 4.5　不同反应阶段醌环和苯环的强度比

样品	I_Q	I_B	I_Q/I_B
1	2058.2	905.0	2.27
2	1833.4	1170.0	1.57
3	1547.5	1258.0	1.23
4	1259.0	1298.3	0.97

注：Q 指醌环单元；B 指苯环单元。

4.4.3　聚合机理初探

在实验中观察到，温度迅速升高总是在沉淀大量出现以后；另外，由于聚苯胺低聚物或聚合物的氧化电位比苯胺低，可以认为苯胺聚合过程的自加速实际是因为大量生成易反应的苯胺低聚物所致。PANI-SA 的聚合机理如下：

1）诱导期和链引发期

在图 4.16 中 A 点之前电压急剧升高，由于苯胺氧化形成阳离子自由基（图 4.18）。此过程称为诱导期和链引发期，由于诱导期和链引发期无法观察区分，因此很难确定具体链引发的反应时间。

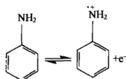


图 4.18　形成苯胺阳离子自由基

2）链增长

酸性介质中苯胺阳离子自由基可发生 1，4-聚合和邻位加成，生成苯胺二聚物（PADPA），此过程主要影响苯胺单体的连接方式，如头-头、头-尾和尾-尾连接（图

4.19)等。从图 4.17 中 1,4 取代苯环 C—H 平面外弯曲振动在 $800cm^{-1}$左右出现比较强的特征峰,说明苯胺是以头-尾连接形式聚合。

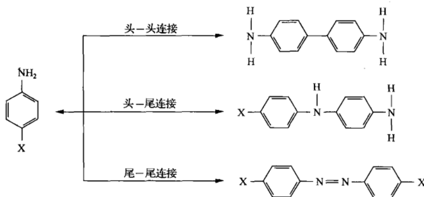


图 4.19 芳香胺的连接方式

而且链增长过程从图 4.16 中 A 点开始,每增长两环,需要由复合氧化剂提供六个电子,阳离子自由基聚合生成二聚物,部分二聚物失电子形成新的阳离子自由基(图 4.20)。新的阳离子自由基和苯胺阳离子聚合生成三聚物、四聚物直至聚合物长链,如图 4.21 所示,这与 Genies[15]提出的机理一致。

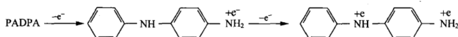


图 4.20 二聚物 PADPA 阳离子自由基的形成过程

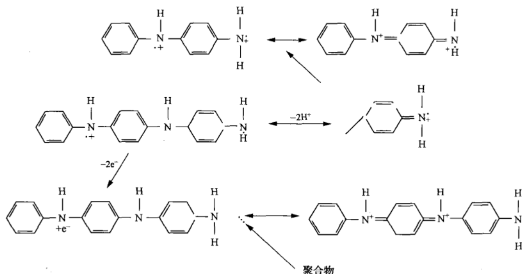


图 4.21 苯胺聚合机理

另外，从动力学角度也提出了类似的聚合机理[16,17]，但认为链增长通过氧化态的聚合物链和苯胺亲电加成完成(图 4.22)。

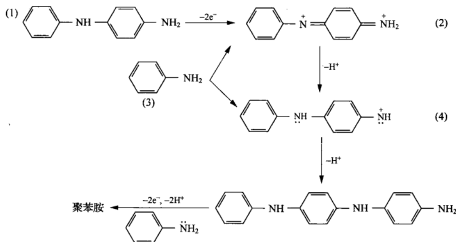


图 4.22　从动力学角度提出的苯胺聚合机理

3) 链终止

链终止期聚合体系的氧化电位大约为 0.71V(图 4.16 中 C 点)，并且随时间的变化氧化电位迅速下降。当电位低于 0.6V 时(图 4.16 中 D 点以后)，苯胺很难氧化，并且苯胺低聚体和聚合物的氧化电位均低于苯胺的氧化电位。苯胺单体的氧化电位约为 0.7V，而二聚物 PADPA 的氧化电位则较低(0.4～0.5V)[18]，所以二聚物 PADPA 比苯胺更易氧化，从而生成 *N*-苯基-1,4-苯醌亚二胺 (PBQ)，加入氧化剂，可以在介质中生成 PBQ(氧化电位与介质的 pH 无关)。因此可以认为在链终止阶段高氧化态聚苯胺迅速被还原转变为中间氧化态聚苯胺有两种可能：①高氧化态聚苯胺可以和苯胺发生氧化还原反应，使高氧化态聚苯胺迅速转变为中间氧化态聚苯胺，链终止初期，体系电位较高，这一反应可能占优势；②高氧化态聚苯胺可以发生链内氧化还原反应，在链段中形成聚合活性中心，苯胺或苯胺低聚体进一步反应，直至高氧化态聚苯胺完全转化为中间氧化态聚苯胺，在链终止后期可能起主要作用。由于苯胺聚合链终止的复杂性，苯胺单体的聚合机理还有待进一步的实验证明。

参 考 文 献

[1] 王利祥，王佛松．导电聚合物——聚苯胺的研究进展[J]. 应用化学，1990，7(6)：1-8.

[2] Adams P M，Abell L，Middleton A et al. Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline using dichromate oxidant [J]. Synthetic Metals，1997，84(1-3)：61-62.

[3] 曾幸荣，龚克成．KIO_3 作氧化剂合成聚苯胺[J]. 高分子材料科学与工程，1993，9(5)：21-25.

[4] 陈贻瑞，王建．基础材料与新材料[M]. 天津:天津大学出版社，1999.

[5] 阚锦晴，穆绍林．氧化剂对聚苯胺性质的影响[J]. 高分子学报，1989，4:465-471.

[6] 杨春明，陈迪钊，方正等．聚苯胺在有机溶剂中掺杂质子酸的 In-site UV-Vis 光谱及其因子分析法解谱[J]. 高等学校化学学报，2002，23(6):1198-1201.

[7] 任斌，余成．导电聚苯胺的合成及其性能研究[J]. 光谱实验室，2005，22(1):148-151.

[8] 刘皓，谢洪泉．聚苯胺/聚乙烯醇导电复合膜的制备及性质研究[J]. 高分子学报，1995，12(6):694-698.

[9] 刘丹丹，宁平，夏林等．导电聚苯胺/EAA 共混物的导电性能研究[J]. 中国塑料，2005，19(2):45-47.

[10] Jia W, Segal E, Kornemandel D et al. Polyaniline-DBSA/organophilic clay nanocomposites: synthesis and characterization[J]. Synthetic Metals, 2002, 128(1):115-120.

[11] 沙兆林，苏广均，施磊等．导电聚苯胺的合成[J]. 南通工学院报，2000，16(1):25-27.

[12] Koziel K, Lapkowski M, Lefrant S. Spectroelectrochemical investigations of the memory effect in polyaniline[J]. Synthetic Metals, 1995, 69(1-3):217-218.

[13] 朱道本，王佛松．有机固体[M]. 上海:上海科学技术出版社，1999.

[14] 刘承美，邱进俊，田大听．二磺酸掺杂高热稳定性导电聚苯胺的合成及性能[J]. 功能高分子学报，16(4):489-494.

[15] Wu C G, Yeh Y R, Chen J Y. Electroless surface polymerization of ordered conducting polyaniline films on aniline-primed substrates [J]. Polymer, 2001, 42(7):2877-2885.

[16] Zhang X Y, Roch CYK, Anil J et al. Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization [J]. Synthetic Metals, 2004, 145(1):24-29.

[17] Laska J, Pron A, Girault R. Raman spectroscopic studies of polyaniline protonation with bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate [J]. Synthetic Metals, 1995, 75:69-74.

[18] Akhavan J, Slack K. Coating of a semiconducting polymer for use in electrorheological fluids [J]. Synthetic Metals, 2001, 124(2-3):364-371.

第5章　有机/无机酸共掺杂聚苯胺的制备与表征

本征态聚苯胺导电性差，显绝缘性，但经质子酸掺杂后其导电性大大提高。当用质子酸进行掺杂时，聚苯胺分子内的醌环消失，电子云重新分布，N原子上正电荷离域到大共轭π键中而使聚苯胺呈现出高的导电性。聚苯胺掺杂通常使用的掺杂剂有无机酸和有机酸两大类[1]。无机酸分子尺寸较小，易于扩散，掺杂效果较好，但其掺杂后的聚苯胺的稳定性下降，制约了在实际中的进一步应用。相对于小分子无机酸，有机质子酸分子尺寸大，扩散速率慢，它既含有非极性基团，又含有极性基团，可使聚苯胺环境稳定性提高[2]。即在环境稳定性方面优于无机酸，为能更好地利用小分子酸和大分子酸的掺杂作用，本章选择小分子酸 H_2SO_4 和大分子酸磺基水杨酸(SSA)同时对聚苯胺进行掺杂，并对 H_2SO_4 和 SSA 的掺杂浓度、温度及时间对聚苯胺电导率和产率的影响进行系统研究。通过 FTIR、Raman、UV-vis、SEM-EDS、XPS 和 XRD 等分析手段，对所得产物的结构、性能进行系统的研究。

5.1　实验部分

共掺杂聚苯胺制备的实验步骤如下：

① 将一定量的丙酮和水按体积比 0.2 配成 250mL 混合溶液，然后将此混合溶液配制成浓度为 $1mol \cdot L^{-1}$的 H_2SO_4 和 SSA 的混合酸溶液，其中 SSA/H_2SO_4 配比为 2.5∶10；取 200mL 混合酸溶液和 9.4mL An 混合并超声分散 30min 至无色透明溶液，将该溶液倒入三颈瓶中并搅拌；

② 另外，称取一定量复合氧化剂(氧化剂中 APS 与 PDS 的配比为 10∶1)溶于上述剩余的 50mL 混合溶液。在磁力搅拌下溶解，待溶解完全后，再将该溶液缓慢滴入三颈瓶的反应体系中，滴加时间控制在 1h 左右。

③ 在整个反应过程中，用冰水溶液控制体系温度。聚合溶液的颜色随反应过程而改变，聚合初期，溶液呈高度透明的无色溶液。随着反应的进行，溶液颜色逐渐变为白色、黄色、棕色，最后转变为绿色。

④ 整个反应持续数小时，反应结束后，静止 24h 后用 G4 砂芯漏斗过滤，沉淀，洗涤数次，60℃真空干燥得到混合酸共掺杂的聚苯胺(PANI-SSA+SA)。

在保持其他条件不变的情况下，作为比较，改变掺杂剂分别为 SSA 和 H_2SO_4，

制得 SSA 掺杂态聚苯胺(PANI-SSA)和 H_2SO_4 掺杂的聚苯胺(PANI-SA),实验装置同第 4 章图 4.1 所示。

5.2 PANI-SSA+SA 的性能及影响因素

5.2.1 不同质子酸掺杂对产物性能的影响

本征态的聚苯胺是不导电的,但通过质子酸掺杂后电导率会大幅度提升。由于掺杂后聚苯胺链上存在着单偶极子、双偶极子或孤子,正是这类偶极子或孤子(载流子)的存在与跃迁才使其具有导电性。

聚苯胺的掺杂过程与其他导电聚合物不同,通常指的导电聚合物掺杂总是伴随着主链上电子的得失,即掺杂是一种氧化还原反应,而用质子酸掺杂聚苯胺时其主链上的电子数并不发生改变,只是引入正电荷。为了维持正负电荷平衡,对阴离子作为补偿进入聚苯胺主链中,掺杂态聚苯胺的结构如图 5.1 所示:

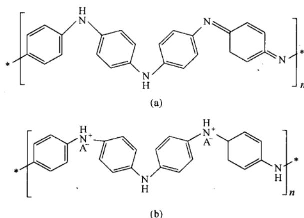


图 5.1 聚苯胺的结构式

(a) 本征态聚苯胺;(b) 掺杂态聚苯胺

图中 A^- 为体系中的对阴离子。可见,质子酸在苯胺的聚合过程中,起着提供聚合反应所需的酸性环境和质子源两个作用。作为平衡正负电荷进入聚苯胺分子链的对阴离子,可以是聚合体系中存在的任何对阴离子,但其分子大小将直接影响聚苯胺链的空间结构和材料稳定性,并对产物的导电性和热稳定性产生影响。

我们在相同聚合条件下分别探讨在 H_2SO_4、SSA、H_2SO_4 和 SSA 两种质子酸混合掺杂体系中,H_2SO_4 和 SSA 的不同对阴离子及其复合物对聚苯胺性能的影响,实验结果见表 5.1。由表 5.1 可见,PANI-SSA+SA 的电导率最大,PANI-SA 次之,PANI-SSA 的最小,而三种掺杂方式的产率变化不明显。导致电导率变化的

原因是由于 SSA 对阴离子比 H_2SO_4 对阴离子体积大，其作为平衡正负电荷的对阴离子进入聚苯胺分子主链后，使聚合物的链更加伸展，形成更大的链间距，降低了聚苯胺链间的相互作用，使聚苯胺分子内及分子间的构象更有利于分子链上电荷的离域化，有利于其电导率的提高。实验结果表明，SSA/ H_2SO_4 混合共掺杂的增效作用最为明显。

表 5.1　不同质子酸掺杂聚苯胺的性能

样品	PANI-SSA	PANI-SSA	PANI-SA+SSA
电导率/ $(S \cdot cm^{-1})$	21.16	6.72	26.78
产率/ wt%	94.5	93.5	94.8

5.2.2　复合掺杂剂中两组分含量对产物性能的影响

[An]=0.5mol·L^{-1}，[复合氧化剂]=0.4mol·L^{-1}(其中 APS 与 PDS 的配比为10∶1)，[H_2SO_4+SSA]=0.9mol·L^{-1}，$V_{丙酮}/V_{水}=0.2$，反应温度 10℃，反应时间为 8h。研究 SSA 与 H_2SO_4 的配比对产物性能的影响，结果见表 5.2。不同 SSA/ H_2SO_4 配比掺杂产物的 FTIR 分析如图 5.1 所示，其中主要特征吸收谱带强度见表 5.3。

表 5.2　SSA 与 H_2SO_4 配比对产物的电导率和产率的影响

SSA∶H_2SO_4	电导率/$(S \cdot cm^{-1})$	产率/%
1∶10	13.45	92
1.5∶10	18.32	93.75
2∶10	21.35	94.89
2.5∶10	26.78	96
4∶10	16.8	94.8

表 5.3　不同 SSA/H_2SO_4 配比掺杂产物的 FTIR 的主要特征吸收谱带强度

振动基团	波数/cm^{-1}	强度 I/a.u.		
		1∶10	2.5∶10	4∶10
醌环骨架振动(Q)	1561	377	1065	420
苯环骨架振动(B)	1474	383	1140	469
N—B—N 伸缩振动	1289	196	503	268
N═Q═N 类电子吸收	1225	90	128	267
B—NH^+—B 或 Q^a═NH^+—B 振动	1110	3899	9062	6049
1,4 取代苯环 C—H 平面外弯曲振动	790	626	998	647

注：Q 指 PANI-SA+SSA 的醌环单元；B 指 PANI－SA+SSA 的苯环单元。

从表 5.2 可以看出，随 SSA 用量的增大，产物的电导率和产率均是先增大后减小。但是对产率的影响幅度不大，由于掺杂剂主要是决定产物的导电性和稳定性。结合图 5.2 可知，不同配比下所得样品的 FTIR 从峰形上是一致的，但是一些特征吸收峰的强度有明显变化。在混合酸配比为 2.5∶10 时，代表 B—NH^+—B 或Q ═NH^+—B 吸收峰的强度、N—B—N 伸缩振动吸收峰、醌环骨架振动的吸收峰和苯环骨架振动的吸收峰的强度均是最强的，这说明质子所带电荷的共轭链上的离域程度最强。因为 SSA 对阴离子不仅提供反应所需要的酸度，同时以掺杂剂的形式协同 H_2SO_4 进入 PANI-SA+SSA 骨架，使 PANI-SA+SSA 分子以伸展链构象存在，降低 PANI-SA+SSA 分子间的相互作用力，有利于电荷离域化，从而使其具有较高的电导率和产率。当掺杂体系中 SSA 与 H_2SO_4 的配比为 2.5∶10 时，电导率出现最大值，并且峰值两侧呈现很陡的变化。说明此时掺杂基本达到饱和状态，电荷离域程度达到最大，吸附在 PANI-SA+SSA 分子链骨架上的对阴离子数目最多。当 SSA 含量继续增加时，电导率急剧下降，可能是由于随着 SSA 用量的增加，体系中大分子 SSA 过多，从而导致反应速度过慢，减少链终止机会，致使聚合物分子质量分布不均，共轭链变短。另外，由于聚合物中过量的游离大分子 SSA 难以清除干净，也会对产品的导电性造成不利影响，这一结果与文献[3]报道一致。

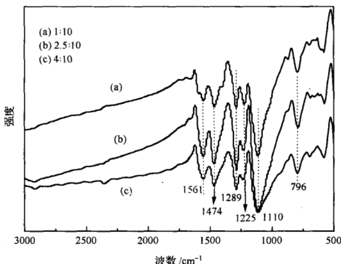


图 5.2　不同 SSA/ H_2SO_4 配比掺杂产物的 FTIR

另外，代表 1,4 取代苯环 C—H 平面外弯曲振动的吸收峰强度随着混合酸中 SSA 的增加先增强后减弱。说明在混合酸的配比为 2.5∶10 时，聚合过程中大部分苯胺是以头-尾形式连接的。

为讨论不同混合酸配比对产物结晶的影响，图 5.3 为在不同混合酸配比下样

品的 XRD 图谱。由图可见,所有样品均具有类似的衍射图形,都在 $2\theta\approx20°$和 $25°$处出现大而尖锐的衍射峰,说明为部分结晶,这一结果与文献[4]报道一致。

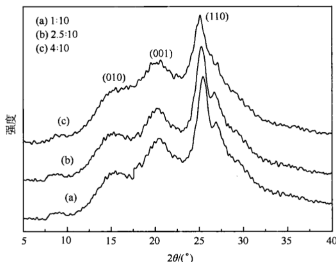


图 5.3　不同 SSA/ H_2SO_4配比样品的 XRD 图谱

但是各衍射峰在细节上,特别是在衍射峰的强度上存在差别。通过慢扫描、峰分离等测量(010)、(001)、(110)晶面的半高宽,衍射峰数据经处理和计算所得晶粒尺寸和结晶度如表 5.4 所示。由表 5.4 可知,当掺杂体系中 SSA 与 H_2SO_4 的配比为 2.5∶10 时,所得产物的结晶度最大,说明分子链的有序性和结晶性比其他配比下掺杂的产物高。当 SSA 继续增加时,产物的结晶度急剧下降。这说明有机/无机复合酸在适当的配比下更有利于提高分子链的规整性,这也是有机/无机复合酸体系中无机与有机协同作用的结果。

表 5.4　不同 SSA/ H_2SO_4配比样品的晶粒尺寸和结晶度

SSA/ H_2SO_4 配比	2θ (°)	(HKL)	t/Å	PC/%	TPC/%
1∶10	15.4	(010)	58.5	3.7	34.8
	19.1	(001)	43.3	7.6	
	26.8	(110)	25.4	23.5	
2.5∶10	15.4	(010)	73.2	6.2	47.1
	19.1	(001)	57.6	9.2	
	26.8	(110)	30.1	31.7	
4∶10	19.1	(001)	63.8	6.2	19.9
	26.8	(110)	43.2	13.7	

注: 2θ——衍射角; t——晶粒大小; PC——相应峰的结晶度; TPC——总结晶度。

5.2.3 复合掺杂剂用量对产物性能的影响

根据前面的讨论，保持其他条件不变，在掺杂剂 SSA 与 H_2SO_4 的配比为 2.5：10 时，研究复合掺杂剂用量对产物电导率和产率的影响，结果如图 5.4。随着掺杂剂用量的逐渐增大，产物的电导率和产率呈先增大后减小的趋势。说明掺杂剂用量也不是越大越好，同样有一个最佳值。当掺杂剂用量为 $1mol \cdot L^{-1}$时，电导率和产率均有最大值。图 5.5 是不同复合掺杂剂浓度下所得产物在 504nm 激发光源下激发能量保持在 5.0mW 以下，积分时间控制在 60s 的 Raman 光谱图。

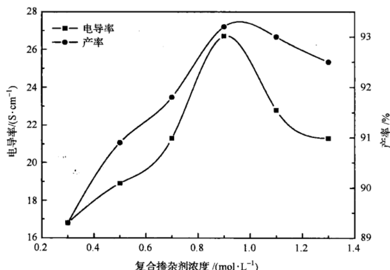


图 5.4 复合掺杂剂用量对产物电导率和产率的影响

由图 5.5 可见，样品的 Raman 光谱并没有发生明显的变化。在 $0.9mol \cdot L^{-1}$ 下样品的 Raman 中绝大部分与苯环有关的 Raman 信号均得到增强，变化明显的 Raman 峰有：$1613cm^{-1}$附近 C—C 键的伸缩振动峰和 $1260cm^{-1}$附近 C—N 键的伸缩振动峰，其余的变化不明显。而与醌环相关的 Raman 峰降低，明显减弱的 Raman 峰有：$1496cm^{-1}$附近 C ═N 伸缩振动和 $1175cm^{-1}$附近 C—H 的平面振动。$1332cm^{-1}$附近的氮阳离子自由基（$C—N^{+\cdot}$ 模式振动）特征峰变化不明显。这些现象说明，掺杂不仅诱导了聚合物链的构象和结构变化，而且也使醌环结构单元向半醌环结构单元转变。值得一提的是位于 $1414cm^{-1}$ 的 Raman 峰在图谱中的变化，在混合酸浓度为 $0.9mol \cdot L^{-1}$时，该峰的强度降低了许多，甚至消失。这说明所得产物处于较高掺杂程度。这与 Cochet 等[5]在研究中发现此峰仅在中等掺杂程度出现的结论相一致。

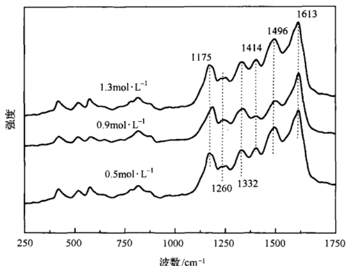


图5.5 不同掺杂剂浓度下产物的 Raman 光谱

对于掺杂程度的研究，下面利用 XPS 对掺杂态 PANI-SA＋SSA 进行表面组成测试可以提供另一个证据。一般说来，用 S 与 N 的原子个数比(N(S)/N(N))的变化或 6 倍的 S 与 C 的原子个数比(6N(S)/N(C))的变化来表征 PANI-SA＋SSA 掺杂程度的变化趋势[6,7]。由于在样品测试过程中，即使在真空条件下也难以排除残余气体中存在的微量氮气的影响，而且样品表面具有一定的吸附作用，故采用 N(S)/N(N)表征样品掺杂程度的变化时容易产生偏差，故采用 6N(S)/N(C)的测试结果来表征样品掺杂程度的变化。N_{1s}各基团与 N 元素的强度比如表 5.5 所示。

表 5.5 不同掺杂浓度产物的 N_{1s}各基团与 N 元素的强度比

酸浓度	$I_{-N=}/I_N$	I_{-NH-}/I_N	$I_{-N^+=}/I_N$	$I_{-N^+=}/(I_{-N=}+I_{-N^+=})$	6N(S)/N(C)
0.5 mol·L⁻¹	0.198	0.506	0.296	0.599	0.163
0.9 mol·L⁻¹	0.158	0.505	0.338	0.682	0.325
1.1 mol·L⁻¹	0.202	0.587	0.211	0.511	0.201

从表 5.5 看出，当复合酸的浓度为 0.9 mol·L^{-1}时，6N(S)/N(C)比值最大为 0.325，说明此时产物的掺杂程度最高。此外，对 XPS 中 N 元素进行分峰处理，可更准确看出掺杂程度的变化。图 5.6 为不同掺杂浓度下 N_{1s}元素的分峰图。

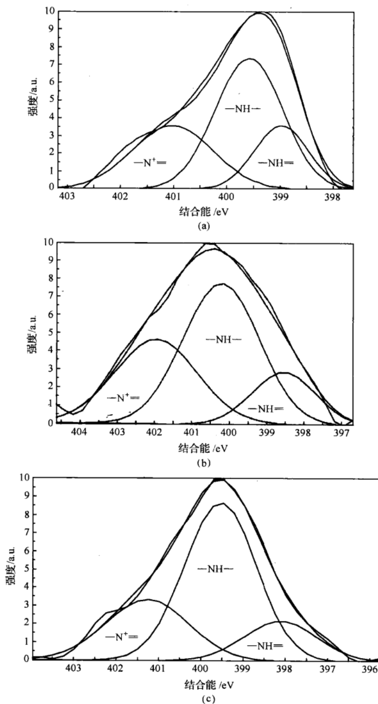


图 5.6 不同掺杂浓度产物的 XPS N_{1s}图谱

(a) 0.5 mol · L^{-1};(b) 0.9 mol · L^{-1};(c) 1mol · L^{-1}

由图5.6可知，从N_{1s}谱峰的拟合结果有三个分峰存在，结合能在399eV和400eV的结合能峰分别归属于醌二亚胺（—N=）结构和苯二胺（—NH—）结构；而结合能为401eV的峰则对应于质子化亚胺（—N^+=），这与文献[8]报道的一致。掺杂剂的浓度为0.9mol·L^{-1}时掺杂态氮（—N^+=）的含量最大。同时也说明掺杂实际上是H^+连接到醌环的N原子上，由于电中性的要求，对阴离子也就连接到N原子上。掺杂剂中对阴离子不仅影响导电通路畅通，而且可能影响分子链的某种精细结构排列，即分子链的聚集状态。当掺杂剂用量小于0.9mol·L^{-1}时，对阴离子主要影响PANI-SA+SSA分子链上的电子排布，构成导电通路，并且可在分子链间形成阵列结构，使分子链紧密堆积，弥补分子链上的绝缘缺陷，宏观上表现为电导率和产率逐步上升。当掺杂剂用量大于0.9mol·L^{-1}时，对阴离子在分子链间形成的阵列进一步扩大，静电排斥作用和空间效应可能会使分子链互相分离，分子链间的电子传导受阻，使本来已经较完整的导电通路受到破坏，电导率和产率大幅度下降。

另外，由于质子掺杂优先发生在醌二亚胺的氮原子上，因此用—N^+=的强度与—N^+=和—N=的强度之和的比来表征N的质子化程度，即掺杂程度，结果如表5.5所示。可以看出掺杂剂的浓度为0.9mol·L^{-1}时产物的$I_{-N^+=}/(I_{-N=}+I_{-N^+=})$值为0.682，说明产物中氮原子的质子化程度明显要高于其他掺杂浓度。这说明在大分子酸SSA和小分子酸H_2SO_4的协同作用下，提高了掺杂水平；同时由于适量大分子在分子链中均匀分散，可起到使分子链规整排布的作用，有利于电子在分子链上及链间的传输，从而提高电导率。值得注意的是从I_{-NH-}/I_N值可以看出，当掺杂剂的浓度升高到1.3mol·L^{-1}时，产物已经偏向于氧化态，从而导致电导率下降，这与实验测试结果一致。

5.2.4　聚合温度对产物性能的影响

在其他条件不变的情况下，研究反应温度对产物性能的影响，实验结果如图5.7。随着聚合温度升高，产物的电导率和产率均是先增大后减小。

图5.8为不同温度下产物微观形貌的SEM图像。从图5.8可知，三种材料在宏观上基本一致，但也有细微差别。低温下的粒径分布相对比较均匀，但也略有团聚；高温时粒径分布比较不均匀，团聚现象比较严重。

图5.9是不同反应温度SEM图像上任意一点的能谱分析谱图，从图5.9中可以看出PANI-SA+SSA的主要组成元素为C，N，O和S，其中各元素的原子个数百分比如表5.6所示。

图 5.7 反应温度对产物性能的影响

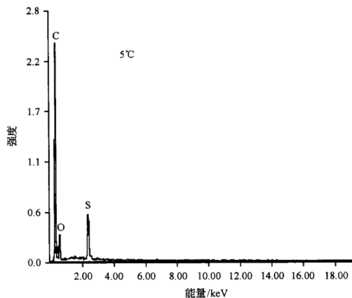
(a)

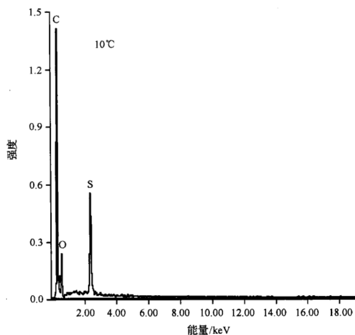
(b)

(c)

图 5.8 不同反应温度下产物的 SEM 图像

(a) 5℃;(b) 10℃;(c) 20℃


2.8
2.2
1.7
1.1
0.6
0.0
强度
C
5℃
S
O
2.00 4.00 6.00 8.00 10.00 12.00 14.00 16.00 18.00
能量/keV


1.5
1.2
0.9
0.6
0.3
0.0
强度
C
10℃
S
O
2.00 4.00 6.00 8.00 10.00 12.00 14.00 16.00 18.00
能量/keV

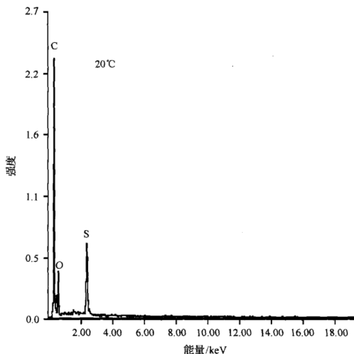


图 5.9　不同反应温度下产物的能谱分析谱图

表 5.6　不同反应温度下产物中各元素的原子个数百分比

元素 / 反应温度	元素含量/%			
	C	N	O	S
5℃	79.11	7.88	11.02	1.92
10℃	80.04	7.84	9.66	2.46
20℃	84.21	4.54	9.46	1.79

由表 5.6 可知，随着反应温度升高，S 的原子个数比先增大后减小；当反应温度为 10℃时产物中 S 的原子个数比最大为 2.46%，这就说明此温度下产物的质子化程度好，因而导电性也比其他温度下高，这就印证了前面有关电导率的分析结果。由于反应温度对聚合过程的影响可从两方面来考虑：一方面，从动力学角度分析，升高温度有利于酸分子扩散，能加速掺杂，对提高电导率有利，对电导率和产率体现为正效应；另一方面，提高温度会加速产物在酸性溶液中的水解程度，破坏分子链结构，对提高电导率不利，即对电导率和产率体现为负效应。在 SSA 和 H_2SO_4 混合酸共掺杂过程中，H_2SO_4 分子尺寸小，扩散速度较快，温度对电导率和产率的影响主要体现为负效应，即电导率和产率随温度升高而下降；而 SSA 分子尺寸大，扩散速度慢，温度对电导率和产率的影响主要体现为正效应，即电导率和

产率随温度升高而增大。综合考虑正负效应的影响，反应温度高于 10℃时，负效应大于正效应；而反应温度低于 10℃时，负效应小于正效应。

5.2.5　反应时间对产物性能的影响

在保持其他条件不变的情况下，研究反应时间对产物性能的影响。图 5.10 是不同反应时间对产物电导率和产率的影响。反应初期，反应时间对电导率和产率的影响很大；随着反应时间的延长，对产物电导率和产率的影响降低；当反应 8h 后，产物的电导率和产率均达到最大；当反应时间继续延长，产物的电导率和产率又有一定程度的下降。由于苯胺生成聚苯胺为逐步聚合反应，分子质量随着反应时间的延长而逐步增大；但当反应时间过长时，PANI-SA+SSA 会发生过度氧化，分子的共轭结构受到破坏，导致 PANI-SA+SSA 的电导率和产率下降。聚合过程中副反应增加，破坏了 PANI-SA+SSA 分子链内的大共轭 π 结构，电荷迁移减少，从而使电导率降低。

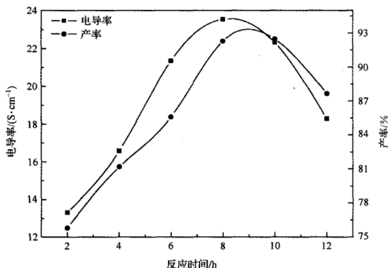


图 5.10　反应时间对产物性能的影响

不同反应时间所得产物的 UV-vis 光谱如图 5.11 所示。不同反应时间所得产物在本实验范围内具有两个吸收峰，分别在约 325nm 和 630nm，其中 325nm 处为 PANI-SA+SSA 链上的 $\pi-\pi^*$ 跃迁，630nm 处为醌环的吸收峰。并且随着反应时间的延长，在 325nm 处的吸收峰强度逐渐增强，这与产物中磺酸基的含量有关，对磺酸基而言，含量越高，则吸收峰的强度就越大。说明掺杂过程中，首先是 H_2SO_4 起主导作用，随着时间的延长，SSA 的掺杂才体现出来。630nm 附近的吸收峰是

反应 8h 后所得产品最强，并向长波方向移动。此峰的强度与极化子的浓度有关，产品中极化子的浓度越高，其吸收峰强度越强。由此可知，反应达到 8h 左右，有机/无机复合酸共掺杂的质子化能力最强，也证明了前面所说的协同作用。虽然 UV-vis 光谱给出的是掺杂程度的平均信息，但表面掺杂程度的增加也会使掺杂的平均值增大，这也说明反应在 8h 左右，产物的掺杂程度最大。

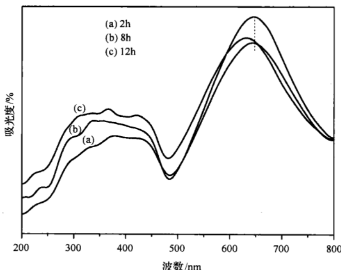


图 5.11 不同反应时间所得产物的 UV-vis 图

另外，当紫外光照射分子时，分子吸收光子能量后受激发而从一个能级跃迁到另一个能级。由于分子的能量是量子化的，要产生跃迁，必须吸收等于或大于分子内两个能级差的光子。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda \tag{5-1}$$

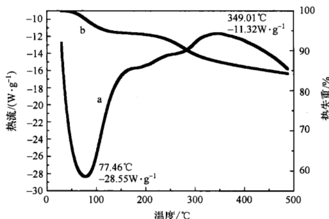
式中，E_1、E_2 为始态和终态的能量，单位为 eV；h 为普朗克常数，6.62×10^{-34} J · s^{-1}；ν 为光波频率，单位为 Hz；c 为光速，3×10^8 m · s^{-1}；λ 为波长，单位为 nm。把代表醌环吸收峰的波长 630nm、649nm 和 641nm，代入式(5-1)可求出实现跃迁所需要的能量阈值分别为 1.90eV、1.85eV 和 1.87eV，这表明反应 8h 左右所得产品的禁带宽度最小，最容易跃迁，因而导电能力更好。

5.3 PANI-SSA+SA 的热稳定性

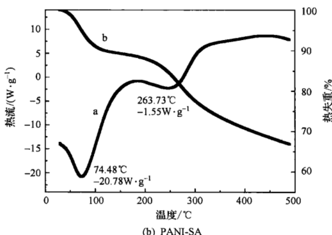
5.3.1 PANI-SSA+SA 的热分析

图 5.12 为 PANI-SSA+SA、PANI-SA 和 PANI-SSA 样品的 DSC-TGA 图。

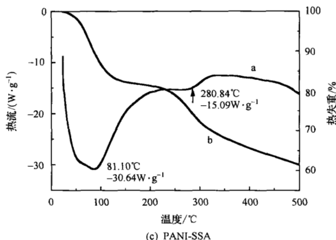
由图5.12(a)可知，当温度达到77.46℃时有明显的吸热峰，PANI-SSA+SA样品出现了失重。PANI-SSA+SA热分析图中出现两个失重平台，第一个失重平台的温度区间为52.9～150℃，最大失重点在77.46℃，失重率约为6.85%；第二失重平台处于302.3～400℃，最大的失重温度为349.01℃，失重率约为8.5%。而PANI-SA热分析图中(图5.12(b))，当温度达到75.48℃时有明显的吸热峰，PANI-SA样品出现了失重。图5.12(b)中同样出现两个失重平台，第一个失重平台的温度区间为52.9～150℃，最大失重点在74.48℃，失重率约为9.85%；第二失重平台处于250～400℃，最大的失重温度为263.73℃，失重率约为20%。PANI-SSA热分析图中(图5.12(c))，当温度达到81.10℃时有明显的吸热峰，同样出现两个失重平台，第一个失重平台的温度区间为48.9～130℃，最大失重点在81.10℃，失重率约为20%；第二失重平台处于220～400℃，最大的失重温度为280.84℃，失重率约为25%。



(a) PANI-SA+SSA



(b) PANI-SA



(c) PANI-SSA

图 5.12 聚苯胺样品的 DSC-TGA 图

a 曲线:DSC; b 曲线:TGA

实验结果表明,聚苯胺的第一步分解,一般被认为是水分子的挥发(<150℃);第二步为聚苯胺结构中质子酸的脱出。本实验合成 PANI-SSA+SA 的温度出现在 349℃附近,而 PANI-SA 和 PANI-SSA 分别在 263℃和 280.84℃左右,并且 PANI-SSA+SA 样品的失重比较缓慢。这可能是聚合物开始降解产生乙炔和氮气等气体而产生的失重,即聚合物骨架的降解,这与文献[9]报道相一致。因此,复合酸共掺杂 PANI-SA+SSA 的热稳定性比单一酸掺杂 PANI-SA 和 PANI-SSA 热稳定性好。

5.3.2 温度对 PANI-SA+SSA 电阻率的影响

一般而言,有机材料的电学特性受温度的影响比较大,最直观的是聚苯胺的电阻温度特性。对于聚苯胺导电高分子材料,其电阻率与温度的关系极为复杂,一般认为此类材料的电阻率-温度(ρ-T)关系可分为三种类型:即负温度系数、低正温度系数和高正温度系数。聚苯胺具有其他有机基体材料无可比拟的一系列优异性能。因此,下面对导电聚苯胺在温度条件下的 ρ-T 关系进行研究,并从理论上对实验结果进行分析。

根据 5.3.1 节分析结果:PANI-SSA+SA 中掺杂剂的脱出在 300℃以上,确定热处理温度分别为 30℃、60℃、80℃、100℃和 120℃,并在该温度下热处理 30min,测量其电阻率随时间的变化,结果如图 5.13 所示。可以看出,在同一温度下随着热处理时间的延长,PANI-SSA+SA 的电阻率先增大而后降低达到稳定,整个变

化过程在 10min 左右；另外，实验结果还表明在不同的热处理温度下，PANI-SSA＋SA 的电阻率随温度的升高呈上升趋势，且在 30～60℃的过程中，电阻率上升程度最大。

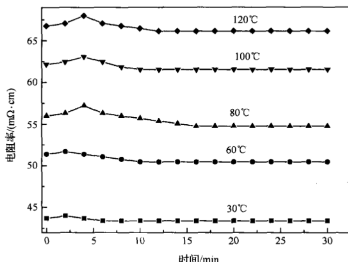


图 5.13　PANI-SA＋SSA 在不同热处理温度下电阻率随时间的变化曲线

图 5.14 为热处理 10min 时电阻率随温度的变化。可以看出，电阻率随温度升高而呈线性增加。根据电阻率动力学曲线的形态，以 $\rho = A + BT$（其中，ρ 为电阻

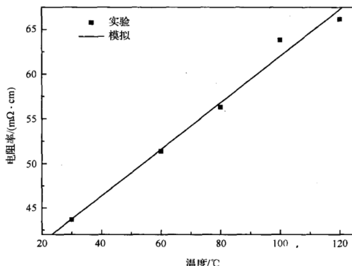


图 5.14　PANI-SA＋SSA 在热处理 10min 后的电阻率与温度的关系

率，T 为热处理温度，℃，A、B 均为常数）为数学模型，对电阻率与热处理温度之间的电阻率动力学特征曲线进行线性拟合，得到 PANI-SSA+SA 样品的热处理电阻率动力学方程（$\rho = f(T)$）及回归系数 R 如下：

$$\rho = 35.92119 + 0.26097T \qquad R = 0.99286$$

从电阻率动力学方程可以看出，近似符合直线（$\rho = A + BT$）规律，说明 PANI-SSA+SA 在热处理过程中，电阻率与热处理温度存在一定的线性关系，即随着热处理温度的不断升高，电阻率按线性递增的方式增加。

关于电阻率随温度变化的机理，主要与 PANI-SA+SSA 的导电机理有关。虽然导电机理有导电通道学说和隧道效应学说，但根据 Sheng P 等理论计算的导电粒子间隙宽度（ω）的典型值[10]，证明起决定作用的是隧道效应学说。温度对 PANI-SSA+SA 电阻率的影响主要有两个方面：一方面，由于材料受热产生膨胀，使导电粒子间隙 ω 增宽，从而影响电导率 σ；另一方面，由于升温产生热扰动，使得间隙中的电场 e 发生变化，电子热激活增强也影响电导率。根据 σ、ω 与 T 的关系推导如下：

假定用 e_T 来表示由于升温产生热扰动引起的电场变化，e_A 表示外加电场。则 e 可表示为式(5-2)：

$$e = e_T + e_A \tag{5-2}$$

当外加电场 e_A 很低，即 $e_A < e_T$ 时，实际上的隧道电流为（见式(5-3)）：

$$\Delta j = j \cdot (e_A + e_T) - j \cdot (e_A - e_T) \tag{5-3}$$

在此用式(5-4)来定义 $\sum(e_T)$：

$$\sum(e_T) = \lim \frac{\Delta j}{e_A} = 2\frac{\mathrm{d}j(e_T)}{\mathrm{d}e_T} \tag{5-4}$$

按式(5-5)取平均：

$$\sigma = \int_0^\infty P(e_T)\sum(e_T)\mathrm{d}e_T \tag{5-5}$$

式中，$P(e_T) = \kappa\exp(-Ue_T/\kappa T)$，表示 e_T 出现的概率，$U = \omega A/8\pi$（ωA 等于狭缝的体积），而隧道效应学说的基本方程式为：

$$P(e_T) = j_0\exp\left[-\frac{\pi\chi\omega}{2}\left(\frac{|e|}{e_0} - 1\right)^2\right] \quad |e| < e_0 \tag{5-6}$$

把式(5-6)和式(5-4)代入积分(5-5)式，得到下面的公式：

$$\sigma = \sigma_0\exp\left[\frac{-Ue_0^2/\kappa}{T + 2Ue_0^2/\pi\chi\omega\kappa}\right]$$

将 $U = \omega A/8\pi$ 代入得式(5-7)：

$$\sigma = \sigma_0\exp\left[\frac{-Ae_0^2\omega/8\pi\kappa}{T + Ae_0^2/4\pi^2\chi\kappa}\right] \tag{5-7}$$

式中，$\chi=\left[\frac{4mv_0}{h^2}\right]^{1/2}$，它与 e_0、σ_0、κ、A 都是常数，这里只有两个变量 ω 和 T，令：$M=\frac{Ae_0^2}{8\pi\kappa}$，$N=\frac{Ae_0^2}{4\pi^2\chi}$，则式(5-7)变为式(5-8)：

$$\sigma=\sigma_0\exp\left[-\frac{M\omega}{T+N}\right] \tag{5-8}$$

由式(5-8)可以看出电导率与温度 T 和 ω 有关。当温度升高时，对应于 PANI-SSA＋SA 体积产生热膨胀使得粒子间隙 ω 增大，由式(5-8)可知 σ 降低；而 T 增加，可知 σ 增加，因此 PANI-SSA＋SA 电阻率随温度变化的机理是由这两方面共同作用的结果。

对于电阻温度弛豫，以 PANI-SSA＋SA 试样在 80℃时的电阻随时间变化曲线为代表进行讨论。曲线可分为两部分，如图 5.15 所示：(Ⅰ) 为升温过程，(Ⅱ) 为恒温过程。在过程Ⅰ中，由于升温快，PANI-SSA＋SA 体积膨胀迅速，粒子间隙 ω 变宽。尽管此时 T 也升高，但 PANI-SSA＋SA 体膨胀占主导地位，根据式(5-8)可知，总的趋势是 σ 降低(即 ρ 增加)。当升温至 80℃时，PANI-SSA＋SA 体积膨胀趋势减小，而由于 PANI-SSA＋SA 内传热慢，传热过程还在继续，局部温度仍然升高，此时两个过程逐渐达到平衡，出现图 5.15 中 ρ 有极大值的现象。随着恒温的继续，曲线进入过程Ⅱ，在此过程中材料体内由于传热继续进行，局部温度还在升高，这时局部升温相对于膨胀趋势占据了主导地位。由式(5-8)可知，总的趋势是 σ 增加(即 ρ 降低)，随着时间的延长，最后体积膨胀和局部升温都将停止，

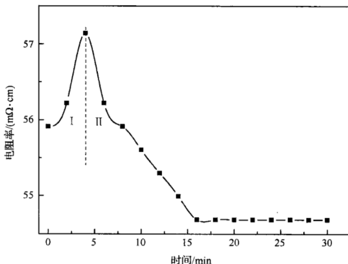


图 5.15　80℃时 PANI-SA＋SSA 电阻率随时间的变化曲线

曲线变化平缓，电阻率趋于稳定值。

就整个变化结果来看(如图 5.14)，随着温度升高，由于热膨胀系数呈指数级增加，粒子间隙 ω 变得更宽，室温下形成的导电链逐渐隔断，使得 ρ 升高。材料中的分子链不但要提供远程导电，还要提供近程导电。当温度逐渐升高时，分子链间的距离逐渐增大，近程导电首先受到破坏，ρ 成线性增加。温度继续升高，体积膨胀达到一定程度时，ρ 变化相对比较平缓。因此，对于整体而言，温度升高对 ρ 的影响要小于体积膨胀的影响，体现为电阻温度系数为正值；而对某一温度而言，每一温度下 ρ 的稳定值都小于其初始电阻率值，即电阻温度系数为负值。

5.3.3 温度对 PANI-SA+SSA 结晶的影响

晶体聚合物在热处理过程中，聚合物的晶体结构将有一定程度的变化，并且变化程度依赖于温度。图 5.16 为 PANI-SA+SSA 在不同热处理温度下的 XRD 图谱。不同热处理温度的晶粒尺寸和结晶度如表 5.7 所示。由表 5.7 可知，随着热处理温度升高，晶粒尺寸和结晶度均逐渐减小。当温度超过 300℃时，PANI-SA+SSA 基本没有结晶，可能是由于 PANI-SA+SSA 中掺杂剂的脱出和微晶结构熔化而导致结晶的变化，与前面的热分析结果相吻合。

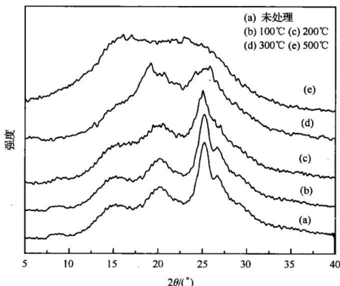


图 5.16 PANI-SA+SSA 不同热处理温度的 XRD 图谱

表5.7 PANI-SA+SSA不同热处理温度的晶粒尺寸和结晶度

热处理条件	$2\theta/(°)$	t/Å	PC/%	TPC/%
未处理	14.3	73.2	6.2	47.1
	20.1	57.6	9.2	
	25.1	30.1	31.7	
100℃	14.3	67.1	5.2	45.1
	20.1	54.4	9.2	
	25.1	28.9	30.7	
200℃	14.3	57.5	3.7	32.6
	20.1	40.3	5.6	
	25.1	21.4	23.3	
300℃	14.3	0	0	8
	20.1	33.6	4.9	
	25.1	20.9	3.1	
500℃	14.3	0	0	0
	20.1	0	0	
	25.1	0	0	

注：2θ——衍射角；t——晶粒大小；PC——相应峰的结晶度；TPC——总结晶度。

5.3.4 温度对PANI-SA+SSA结构的影响

从DSC-TGA图即可把热处理温度分别控制在100℃，200℃，300℃和500℃。PANI-SA+SSA在100℃，200℃，300℃和500℃等温度下处理2h后的FTIR见图5.17。在升温过程中，各吸收峰的位置和强度都发生一定的变化，其中最为显著的是1561 cm^{-1}处(代表醌式结构，Q)的特征峰强度先减弱，而温度超过200℃后，其特征峰的强度反而增加。随着热处理温度的升高，1477cm^{-1}处(代表苯式结构，B)的特征峰强度逐渐减弱。另外，约1120cm^{-1}处的吸收峰与PANI-SA+SSA的电导率及电子离域程度相关，随着热处理温度的升高逐渐减弱并消失，这与前面讨论热处理过程中PANI-SA+SSA电导率逐渐减小的结论相吻合。

PANI-SA+SSA在100℃下热处理2h的FTIR(图5.17(a))与室温下的FT-IR基本一致，说明在100℃下PANI-SA+SSA的结构不变；而200℃下热处理2h的FTIR(图5.17(b))与室温下本征态的FTIR基本一致，说明在此温度下PANI-SA+SSA已经从掺杂态转变为本征态；超过300℃热处理2h，PANI-SA+SSA(图5.17(c)～(d))已经出现部分降解，特别是1138 cm^{-1}处峰的强度逐渐变弱，宽

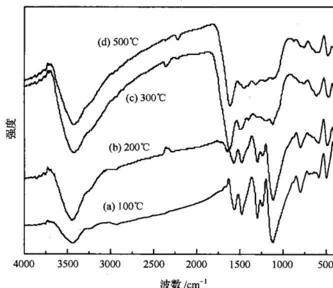


图 5.17　不同处理温度下 PANI-SA+SSA 的 FTIR 图

度逐渐变窄，甚至消失。由于 PANI-SA+SSA 的质子化程度降低导致共轭电子离域减弱，因此破坏了 PANI-SA+SSA 的极化子结构[11,12]。随着热处理温度的升高，在 3340cm^{-1}附近(代表 N—H 振动)特征峰的强度逐渐增强，说明 PANI-SA+SSA 的电导率随着温度的升高而下降[13]，这一结果与前面电阻率与温度的关系一致。

从醌环和苯环特征峰的吸收强度比(I_Q/I_B)可以评价 PANI-SA+SSA 的氧化程度。不同热处理温度下醌环和苯环的吸收峰位置及 I_Q/I_B 值如表 5.8 所示。可以看出，随着热处理温度的升高，醌环和苯环的特征峰均向高频方向移动，即发生蓝移；I_Q/I_B 值随着热处理温度的升高逐渐增大，由于一部分苯环逐渐转变为醌环，意味着 PANI-SA+SSA 被氧化[14]。

表 5.8　不同热处理温度下 PANI-SA+SSA 有机基团与 FTIR 峰的对应关系

热处理条件	Q/cm^{-1}	B/cm^{-1}	I_Q/I_B
未处理	1561	1477	0.96
100℃	1565	1479	0.98
200℃	1570	1480	1.04
300℃	1619	1496	1.56
500℃	1615	1501	2.34

注：Q——醌环；B——苯环。

5.3.5　结构变化机理分析

上述解释存在两个明显的问题：①PANI-SA+SSA 中醌式结构向苯式结构转化，需要体系中有还原剂提供 H 原子，这个条件无论在高压或热氧条件下都不具备；②热处理过程中，醌式结构特征峰先减弱而后增强，苯式结构特征峰逐渐减弱。为了解释这些疑问，有必要对转化机理做出分析。

分析问题①还要考虑这样一个事实，即在热处理过程中 3340 cm^{-1} 附近特征峰的振动增强，变得更为清晰，峰的宽度是说明 N—H 增加的证据。可能是 N—H 链断裂提供 H 原子，也可能是 PANI-SA+SSA 中的醌亚胺结构进攻邻近的分子链夺取链上的氢原子。考虑到要满足醌式向苯式结构转换，提出可能发生的反应机理如图 5.18、图 5.19 所示。

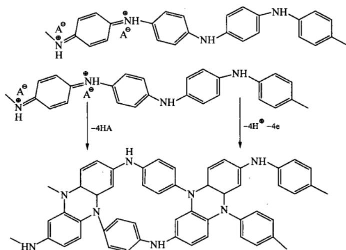


图 5.18　PANI-SA+SSA 的交联机制

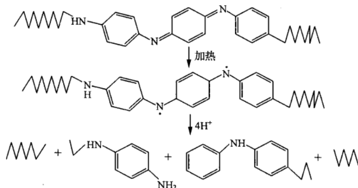


图 5.19　PANI-SA+SSA 的断链机制

从上面的反应可以看出，PANI-SA＋SSA 在加热过程中可能发生交联反应或断链，也可能两者同时发生。许多文献都指出了聚苯胺在加热过程中会发生交联反应，Conklin J [15]用多种测试手段研究了聚苯胺热处理过程中的变化，DSC 测试说明从 150℃开始，样品出现一个很宽的吸热峰，峰的中心在 200～250℃之间，这个峰被认为是聚苯胺的交联过程。我们在研究 PANI-SSA＋SA 的 DSC 曲线时，也发现从 250℃开始，样品出现一个宽的吸热峰，峰的中心在 250～350℃之间，这个峰也应该是 PANI-SA＋SSA 的交联过程。同时，也进一步说明了通过复合酸共掺杂的 PANI-SA＋SSA 的热稳定性比 Conklin J [16]报道的热稳定性好。

对问题②的分析还要考虑这样的事实：1561cm^{-1}附近的特征峰在热处理中先减弱后增加，由于在高温热氧环境中会因为氧化导致醌式结构增加，即本征态 PANI-SA＋SSA 向完全氧化态 PANI-SA＋SSA 转变(图 5.20)。

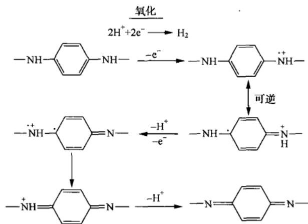


图 5.20　热处理过程中 PANI-SA＋SSA 的氧化机制

5.4　PANI-SA＋SSA 掺杂机制及导电机制初探

5.4.1　PANI-SA＋SSA 掺杂机制初探

本征态含有苯式、醌式两种结构单元，N 原子有两种杂化方式，sp^2 和 sp^3 杂化。同时，醌式结构的存在还产生了链结构的顺反异构。在质子酸掺杂后，醌式 N 原子的杂化方式发生变化，正电荷在分子链上部分离域，使得链中各单元结构趋于单一，链呈锯齿状。不管是本征态还是掺杂态，聚苯胺都不是平面结构，环与环之间有一定的夹角。因此，和其他高聚物一样，由于链的构象不同，聚苯胺的伸展程度变化很大，在不同条件下，共轭程度也完全不同。伸展的链结构产生高程度的共

轭和紧密的链间堆积，将有利于电荷的链内、链间传输，得到高电导率的聚苯胺。

质子酸的掺杂可使聚苯胺的电导率提高几个数量级。当质子酸掺杂时，高聚物分子链与掺杂剂之间并没有发生电子转移，而是质子 H^+ 直接与N上的孤对电子成键，再与体系 π 电子结合，有效掺杂点为醌亚胺(—N═)结构单元的N原子。即使苯胺结构(—NH—)单元的N原子同时与 H^+ 作用，对电导率的贡献不大，只有两端紧密相醌亚胺结构单元才能发生有效掺杂。掺杂过程的结构变化模型如图5.21所示。在共掺杂的聚合过程中，质子化优先发生在分子链的亚胺氮原子—N═上，掺杂酸电离出 H^+，生成的本征态PANI-SA＋SSA首先与两个 H^+ 发生反应(A→B)，H^+ 键合到PANI-SA＋SSA分子链上，也就是达成了质子化，生成荷电元激发态极化子B；使得PANI-SA＋SSA链中掺杂价带上出现空穴及p型掺杂。之后，由于B不稳定，形成点阵极化子，为了使链内的势能平均分布，发生了链内的电子跃迁，如过程B→C→D→E。最终生成了阳离子自由基态的E，使得PANI-SA＋SSA共轭体系电子流动性增强，呈现出高的导电性能。

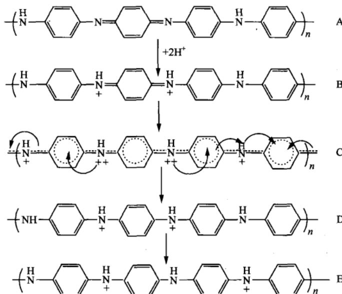
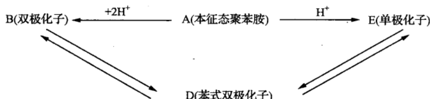


图5.21 PANI-SA＋SSA的掺杂过程与机理

A——本征态聚苯胺；B——双极化子；C——分子内电荷转移；D——苯式双极化子；E——单极化子

从图5.21的结构模型可以看出，B是绝缘成分，因为其价带是满的，电子的运动受到限制，而导带中没有电子。由于正电荷的排斥作用及酸性环境和两电子的共振转化，又使B结构不稳定，容易生成单极化子E。而E的导带是半充满，仅在室温下可激发电子，并在能带中作自由运动，产生导电现象。在一定酸度下，各种结构有如下平衡：



在导电过程中，苯式双极化子D起着特殊的作用，实际上可视为结构B或E的链段端缺陷，随着热振动和质子化，结构D不断地生成和消失；同时造成电荷的链传递，使电荷绕过绝缘段，实现导电。综上所述，只有单极化子才能使PANI-SA+SSA导电，因此有利于双极化子转换为单极化子的链结构，才是对导电最有利的。可见，PANI-SA+SSA的链结构对导电性有很大的影响。

对于整个分子而言，掺杂反应过程示意如图5.22。其中，y表示氧化程度，由合成来决定；x表示掺杂程度，由掺杂来决定；A^-和B^-分别表示有机酸和无机酸中的对阴离子，由掺杂剂来决定。掺杂过程可以如下解释：在掺杂初期，质子酸向PANI-SA+SSA链扩散。一旦掺杂剂到达PANI-SA+SSA链上，氢离子(H^+)就进入PANI-SA+ SSA链，结合在醌环的氮原子上，并使PANI-SA+SSA链带正电荷，为保持链的中性，质子酸的对阴离子(如B^-或A^-)也随之进入PANI-SA+SSA链。PANI-SA+SSA链上产生的极化子就被束缚在掺杂剂对阴离子附近。

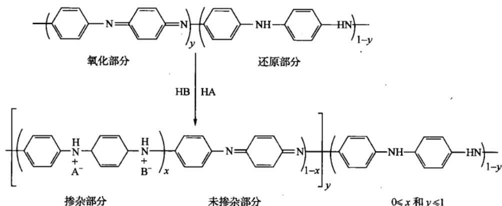


图5.22　PANI-SA+SSA的掺杂反应过程示意图

总之，当用质子酸进行掺杂时，质子化优先发生在分子链的亚胺氮原子上(—N═)，质子酸发生离解，生成的氢离子H^+转移到PANI-SA+SSA分子链上；而PANI-SA+SSA分子链上的胺基氮原子的价态为sp^3杂化，亚胺基氮原子的价态为sp^2杂化，sp^3杂化的s成分较小，s亚层比p亚层更靠近原子核，对电子的吸引能力更强，使得接受质子的能力较弱。另外，亚胺基的质子化反应产物中的氮原

子所带正电荷可以通过共轭作用沿着分子链分散到临近原子上，使体系的稳定性增加；质子化反应如果发生在胺基氮原子上，电荷不易分散，体系的稳定性较差。因此，PANI-SA+SSA链中亚胺基团上的氮原子优先发生质子化反应，质子化反应使PANI-SA+SSA链上掺杂段的价带出现空穴，即p型掺杂。在外电场的作用下，通过共轭π电子的共振，使得空穴在整个链段上移动，显示出导电性。导电能力与y和x有密切关系，x越大，即导电部分所占比例愈大，形成的载流子就愈多，导电性就愈好。因此，本征态经质子酸掺杂后，生成荷电元激发态极化子，分子内的醌环消失，电子云重新分布，N原子上的正电荷离域到大共轭π键中，使PANI-SA+SSA呈现出高的导电性。

5.4.2　PANI-SA+SSA导电机制初探

与金属导电需要自由电子和供电子运动的轨道一样，高分子导电也需要有电荷载体，有供电荷载体自由运动的分子轨道。由于大多数有机高分子本身没有电荷载体，所需要的电荷载体必须由掺杂引入。从另一个方面来说，与无机半导体相似，由于导电高分子的价带层未满带，导带层没有电子，价带层与导带层之间有能带间隙，因此它们的导电性很低。

在本征态聚苯胺的分子结构中，由于缺乏可以移动的载流子，导电性很差，掺杂相当于把价带中一些能量较高的电子氧化掉，从而产生空穴（阳离子自由基）。与经典的能带理论不同的是阳离子自由基并不是完全离域，只能在邻近的聚合物片断上实现离域化，其能量介于价带层与导带层之间。由于阳离子自由基通过极化周围的介质来稳定自己（即极化子）。如果极化子进一步被氧化，则可能形成双极化子或双极化子带。极化子和双极化子可通过双键迁移沿共轭链传递，从而使高分子聚合物导电。极化子或双极化子形成以后，可以沿着高分子链传递，从而起着载流子的作用，其传递机制可以用图5.23表示。

从上面的讨论可以看出，物质的导电能力是由载流子的数目及载流子的可流动性共同决定的。通过掺杂可以增加载流子的数目，而提高聚合物的结晶和减少晶体中缺陷则可大大提高载流子的流动性。在较佳条件下制备的PANI-SSA+SA，其掺杂程度和结晶性都最好，说明材料中的载流子数目最多，并且载流子的流动性最好，体现出较好的导电性。

另外，根据能带理论[17,18]，能带区如果部分填充，就可以产生电导，因此减少价带中的电子（p型掺杂）或向空能带区中注入电子（n型掺杂），都可以实现能带的部分填充，而产生电导现象。对于聚苯胺，掺杂是赋予其导电性的必然途径，在掺杂过程中，质子化使聚苯胺链上掺杂段的价带上出现空穴，即p型掺杂。在外电场的作用下，通过共轭π电子的共振，使得空穴在整个链段上移动，显示出导电

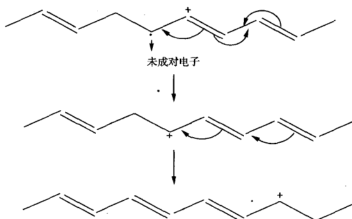


图 5.23　极化子通过双键迁移沿共轭高分子链传递示意图

性[19]。PANI-SSA+SA 的能带结构如图 5.24 所示。由于质子化先形成不稳定的双极化子，然后双极化子分离形成极子，所以在 PANI-SSA+SA 能带结构中出现了新的半充满极子带[18]。极子带由极子自定域及孤立的极子间相互作用而形成，因此 PANI-SSA+SA 的能隙显著地受分子链构象和聚集态结构的影响，它们决定着电子和极子在分子内和分子间的离域程度[20]。

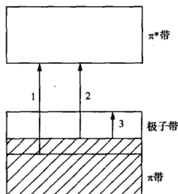


图 5.24　PANI-SA+SSA 能带结构示意图

1. π—π* 电子跃迁能隙；2. 极子带—π* 电子跃迁能隙；3. 极子带内自由载流子的跃迁能隙

PANI-SSA+SA 属于共轭聚合物，具有 π 电子分子轨道，分子内的长程相互作用形成能带，禁带宽度 E_g 随共轭体系长度（n 聚体）的增加而减少。本征态的电导率很低，这是因为：(1)由于价带中的电子是定域的，对电导没有贡献，是否具有导电性，取决于禁带宽度 E_g 和链规整度，通常聚合度 n 小，则 E_g 大，则电子常温下从 π 轨道跃迁到 π* 轨道较为困难；(2) 分子间的势垒很高，链上的链长并不

均等，侧链上的立体障碍等都使电导率降低。在较佳条件下制备的 PANI-SSA+SA 通过前面的紫外光谱可知它的禁带宽度 E_g 最小，使得电子常温下从 π 轨道跃迁到 π^* 轨道较为容易，体现出较好的导电性。

实验证实 PANI-SSA+SA 具有较好的导电性，但分子与分子之间被绝缘的空洞分隔。当然，分子与分子之间可能靠得很近，互相接触。在电场作用下，载流子可穿过比较薄的间隙势垒，从一个分子隧穿到另一个分子上。同时，处于不同分子上的载流子也有可能跳过分子间的能垒导电。也就是说，分子与分子之间载流子隧穿导电和跳跃导电都有可能发生。另一方面，在导电高聚物分子链内，链与链之间的距离不大，除了载流子在同一链上或在相邻链间跳跃导电外，载流子也有可能隧穿至相邻链上。综上所述，在导电高聚物中无论是分子链与分子链之间，还是分子与分子之间，跳跃导电和隧穿导电是同时存在，互相竞争的。至于哪种机制占优势，这与掺杂条件、微观形貌、测量温度、外加电场等因素密切相关。

参考文献

[1] 马利，刘昊，甘孟瑜等. 乳液法合成磺基水杨酸掺杂纳米聚苯胺[J]. 表面技术，2006，35(4)：42-45.

[2] 傅和青，张心亚，黄洪等．乳液聚合法制备聚苯胺及其导电性能[J]. 化工学报，2005，56(9)：1790-1793.

[3] 韩笑，王源升．Fe_3O_4 的含量对纳米磁性导电聚苯胺电磁参数的影响[J]. 高校化学工程学报，2007，21(6)：1024-1030.

[4] Palaniappan S，Amarnath C A. Polyaniline-dodecyl-hydrogensulfate-acid salt：Synthesis and characterization [J]. Materials Chemistry and Physics，2005，92(1)：82-88.

[5] Cochet M，Louarn G，Quillard S. Theoretical and experimental vibrational study of polyaniline in base forms：non-planar analysis：Part I [J]. J. Raman Spectrosc.，2000，31：1029-1039.

[6] Kang E T，Neoh K G，Tan E L. A polymer with many interesting intrinsic redoxstates[J]. Prog. Polym. Sci.，1998，23：277-324.

[7] Li Z F，Kang E T，Neoh K G. Effect of thermal processing conditions on the intrinsic oxidation states and mechanical properties of polyaniline films [J]. Synth. Met.，1997，87(1)：45-52.

[8] Ram M K，Yavuz O，Lahsangah V. CO gas sensing from ultrathin nano-composite conducting polymer film [J]. Sensors Actuators B，2005，106(2)：750-758.

[9] Ansari R，Price W E，Wallace G G. Effect of thermal treatment on the electroactivity of polyaniline [J]. Polymer，1996，37(6)：913-917.

[10] 谢泉，刘让苏，徐仲榆等．白炭黑和炭黑含量对导电硅橡胶拉敏特性影响的研究[J]. 高分子材料科学与工程，1998，14(1)：94-97.

[11] Bhadra S，Singha N K，Khastgir D. Dual functionality of PTSA as electrolyte and dopant in the electrochemical synthesis of polyaniline and its effect on electrical properties[J]. Polym Int.，2007，56(7)：919-927.

[12] Lee Y M，Kim J H，Kang J S. Annealing Effects of Dilute Polyaniline/ NMP Solution[J]. Macromolecules，2003，3(20)：7431-7436.

[13] Trchova M，Sedenkova I，Tobolkova E. FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal deg-

radation of polyaniline films [J]. Polym. Degrad. Stab. ,2004, 86(1): 179-185.

[14] Mzenda V M, Goodman S A, Auret F D. Characterization of electrical charge transfer in conducting polyaniline over the temperature range 300$<T$(K)$<$450[J]. Synth Met. 2002, 127(1-3): 279-283.

[15] Conklin J A, Huang S C, Huang S M. Thermal properties of polyaniline and poly(aniline-co-o-ethylaniline) [J]. Macromolecules, 1995, 28: 6522-6527.

[16] MacDiarmid A G, Epstein A J. The concept of secondary doping as applied to polyaniline [J]. Synthetic Metals, 1994, 65(2-3): 103-108.

[17] 韦玮，刘郁杨．聚苯胺的掺杂及其导电性能研究[J]. 西安交通大学学报，1997，3(11)：35-39.

[18] 王延敏，韦玮．聚苯胺导电衍生物的掺杂条件和方法研究[J]. 化工新型材料，2002，30(2)：13-41.

[19] Wan M, Yang J. Mechanism of proton doping in polyaniline[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55(3): 399-405.

[20] 於黄中，陈明光，黄河．不同类型的酸掺杂对聚苯胺结构和电导率的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版)，2003，31(5)：21-24.

第 6 章　聚苯胺的应用与商业化现状

聚苯胺的基本性能主要有导电性、掺杂/脱掺杂特性、电化学活性、催化活性、防腐蚀性能、吸波性能等，这些性能均各有其应用价值。与其他导电高分子相比，聚苯胺具有价格低、性能稳定、导电性好、合成简便、容易加工等特点，已率先实现工业化生产。

6.1　聚苯胺的应用

科学家对聚苯胺感兴趣是因其结构的多样性和独特的掺杂机制、环境的稳定性、可加工性等诸多优异的物理化学特性。其相对容易的化学或电化学合成，使它在技术上有着诱人的应用前景。

利用聚苯胺的导电性，可将其作为导电材料及导电复合材料[1]；聚苯胺独特的氧化还原特性，使其在电极材料，电化学和催化活性材料、贵金属的回收、金属防腐材料[2]、船舶防污涂料及电致变色器件等方面有十分重要的潜在的应用。聚苯胺的物理性能（光、电、磁）使其可用于制备透明电极、发光二极管[3]、印刷电路板[4]，也可用于电磁屏蔽、微波焊接、抗静电材料；聚苯胺的掺杂-脱掺杂性能可应用于制备气体分离膜、传感器、催化剂载体等；还有可能在离子控制释放、红外偏振器、能量的存储和转化（可擦拭信息存储，三阶非线性光学）、人工肌肉等领域获得应用。一些工业公司已经投入了大量精力去开发聚苯胺材料的应用。目前，关于聚苯胺最新应用方面的研究主要集中在以下几个方面。

6.1.1　导电材料

导电性是聚苯胺的一个非常重要的特征，本征态的聚苯胺电导率很低，通过质子酸掺杂后电导率可提高 12 个数量级。基于聚苯胺的导电性，聚苯胺复合材料在某些场合可以取代导电金属材料，例如作为防静电涂层。导电聚苯胺与导电金属相比，优点是密度小，缺点是力学性能差、不耐碱，高分子材料表面的静电积累和火花放电是许多火灾事故的重要原因。可以将掺杂态聚苯胺与其他高分子化合物（例如 PVC、PETG、PMMA 等）共混制得具有防静电功能的导电高分子材料。

曾幸荣等[5]用盐酸掺杂得到墨绿色粉末状聚苯胺，电导率为 $13.21 S \cdot cm^{-1}$。夏林等[6]人用 DBSA 掺杂得到完全溶解于氯仿的聚苯胺，电导率为 11.60S ·

m^{-1}。谭晓明等[7]用机械共混的方法制备了十二烷基苯磺酸掺杂的聚苯胺与醇酸树脂清漆和环氧树脂清漆的复合膜，得到的膜具有一定的电导率。陈贻炽等[8]使苯胺在 SBS/LPB(液体聚丁二烯)的 TMPTA(三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)溶液中聚合得到 SBS/LPB/PAn 导电橡胶复合物，电导率可以达到 $0.08S \cdot cm^{-1}$。李丹等[9,10]研究了聚苯胺/聚丙烯酸自组装超薄膜的制备和性能，得到了聚苯胺取向排列、电导率很高的纳米级超薄膜。汪雨明等采用甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/丙烯酸胶乳的钠盐或锌盐离聚体改性聚苯胺也得到了导电和力学性能良好的复合物[11,12]。

6.1.2 能源材料与电催化材料

随着可携式电子产品朝轻、薄、短、小的方向发展，要求电池重量轻、体积小。高分子电池可以加工成薄膜或大面积型，还可以根据需要加工成各种形状，因此高分子电池的研究和开发是目前电池研究的热点[13]。聚苯胺具有可逆的电化学氧化-还原特性，而且价格低廉、能量密度高、循环寿命长、自身放电低、室温电导率高、比表面积大、比重小以及稳定性好等特点，使聚苯胺在二次电池上显示出极大的应用前景。据报道日本关西电子和住友电气工业合作试制出了高输出大容量的锂-聚合物二次电池。正极是聚苯胺，负极为 Li-C 合金，电解液为 $LiBF_4$/ 硫酸丙烯酸酯。目前人们正在研究将电池中正负极活性物质和电解质都做成几十微米厚的薄膜并压制在一起。“薄膜电池”的实现也不再是遥不可及的事情。最近日本的石桥公司(Bridgestone)和精工公司(Seiko) 联合研制了 3 V 钮式 LiAl/$LiBF_4$-PC/聚苯胺电池，循环寿命＞1000h，已作为商品投放市场，成为第一个商品化的塑料电池[14]。Yang 制备了一种聚苯胺与 PEO 和高氯酸锂络合的复合膜，并作为固态锂可充电池的阳极使用[15]。表 6.1 为聚苯胺与常见锂离子电池的正极材料特性的比较，可见聚苯胺是一种锂离子电池可能的正极材料，如果预先用锂盐代替质子酸来对聚苯胺进行掺杂，则聚苯胺正极材料还可以与碳负极材料相匹配。聚苯胺对很多电化学反应都具有催化作用，可以将聚苯胺与其他正极材料复合来设计具有高比容量的锂二次电池正极材料，例如与有机硫化物储能材料复合或键合。在复合正极材料中，聚苯胺除了作为储能材料外，还兼做导电剂和催化剂。如果有机硫化物本身具有酸性，例如二巯噻二唑，硫氰酸等，则可通过有机硫化物来对聚苯胺进行质子酸掺杂，有机硫化物的电化学反应大多是准可逆的，也即充放电时的电化学极化较大，聚苯胺的催化作用可以极大地减小该极化现象。此类正极材料的优点是比容量高、力学性能好，缺点是因不含锂源而无法与目前通用的碳负极材料配对。如能设法解决锂源的问题，聚苯胺/有机硫化物复合正极材料有可能得到商业应用。目前，聚苯胺二次电池的研究目标主要是提高正极材料电容量、延长聚苯

胺二次电池循环寿命、改善高分子电解质的电化学性能和机械强度以及改进电池大面积化成型工艺等。

表 6.1　锂离子电池的正极材料特点比较

材料	$LiCoO_2$	$LiNiO_2$	$LiMn_2O_4$	聚苯胺
理论容量/($mAh \cdot g^{-1}$)	274	275	148	148
比容量/($mAh \cdot g^{-1}$)	130～150	170～200	120～140	110～140
工作电压/V	3.6	3.5	3.8	3.6
合成难易	容易	难	难	容易
制造成本	高	高	中等	低

聚苯胺还可以在铅酸电池的电极材料中用作导电剂和催化剂，以及在电化学电容器中用作电极材料。文献报道了[16~18] Pt、Pd 等金属微粒修饰聚苯胺电极后对甲醇及甲酸等有机小分子氧化的电催化性能，Pt、Pd 等金属微粒可在聚苯胺表面沉积得到高分散、高催化活性的 Pt、Pd 颗粒，同时载体聚苯胺对有机小分子的电催化氧化具有协同效应。还有报道聚苯胺修饰电极对某些电活性物质参与的反应具有催化作用。董绍俊、宋发益等[19]研究了聚苯胺薄膜修饰电极对抗坏血酸的电催化氧化。罗维忠、吴婉群等[20]研究了聚苯胺与聚吡咯电极对 Fe(Ⅱ)和 Sb(Ⅲ)的电催化作用。

6.1.3　防腐材料

聚苯胺作为一种优良的防腐材料逐渐被人们重视，并且有可能成为聚苯胺最有希望的应用领域。研究结果显示，聚苯胺在环境 pH≥7 时具有完全氧化态(LEB)和半氧化态(EB)结构，这两种结构的聚苯胺在金属的防护过程中，只起到一种机械隔离作用，它类似于金属表面的非金属涂装保护这种形式，当金属表面的聚苯胺有缺损时，它对该部位不能起到保护作用；而当聚苯胺在环境 pH<7 时，结构发生变化，形成聚苯胺盐(ES)形态，此时聚苯胺具有良好的导电性和电化学活性。当金属表面的聚苯胺有缺损时，它对该部位起一种催化钝化作用，使缺损聚苯胺涂层的金属裸露部分在酸性条件下，发生阳极氧化反应，快速恢复表面钝化层。聚苯胺对氧气的渗透起到了屏障作用，使它无法直接渗透到金属表面，从而使吸氧腐蚀无法发生。同时铁在被氧化过程中产生 H，可以进一步掺杂本征态聚苯胺。通过在聚苯胺上引入磺酸基团等方法可制备出可溶性聚苯胺，人们还采用机械涂膜的方法在金属表面形成均匀完整的聚苯胺防腐膜，取得了很好的效果。作为防腐涂料，无论是试验室结果还是实际检测，聚苯胺都是较为理想的，尤其是其特有的抗腐蚀、抗划伤能力更是单纯环氧涂层不可比拟的。因此，聚苯胺类防腐涂料有

较大的实用前景。

聚苯胺作为金属防腐缓蚀剂的研究始于1985年,随后大量的文献相继报道了聚苯胺对不同金属如铁、铝和铝合金、铜、银等的防腐作用。与普通的缓蚀剂相比,聚苯胺有如下优点。首先,聚苯胺无毒无害,对环境无污染,而不像铬酸盐等有毒性、对环境有污染;其次,聚苯胺涂层有抗划伤性能。当因涂层的缺陷或者划伤使金属裸露出来时,聚苯胺能以特有的机制在裸露金属上生成致密的氧化物层,保护金属不被腐蚀,达到防腐作用。虽然科研人员对聚苯胺防腐机理的看法有一定的分歧,但聚苯胺具有优异的防腐性能已成为一个不争的事实。纯的聚苯胺材料对金属表面的黏结性很差,目前常用的方法是将聚苯胺与环氧树脂混合后在金属表面上涂布成膜,防腐蚀效果很好。虽然应用电聚合的方法也可以在钢铁材料表面形成致密完整的聚苯胺膜,但无法应用于轮船、桥梁和管道等大型结构材料,只能适用于一些特殊结构材料的防腐。此外,聚苯胺对金属铝和金属铜同样具有防腐蚀保护作用。还有不少学者研究了聚苯胺及其衍生物(如聚邻乙氧基苯胺)作为缓蚀剂的作用,随着研究工作的不断深入,聚苯胺必定能在金属腐蚀保护中发挥越来越大的作用。

自从DeBerry首次指出聚苯胺有防腐性能以来[21],人们已经研究了聚苯胺对多种金属,如冷轧钢、低碳钢、铝、铜等的防腐作用[22]。聚苯胺防腐涂料具有独特的抗划伤和抗点蚀性能,是一种具有广阔前景的并适合于海洋和航天等严酷条件下的新型金属腐蚀防护涂料。1991年,美国的洛斯阿拉莫斯国家实验室(LANL)及美国国家宇航局(NASA)报道了导电态聚苯胺对低碳钢的防腐作用[23]。美国国家宇航局的肯尼迪航天发射中心地处腐蚀严重的滨海地区,那里空气潮湿,盐雾腐蚀严重,而且每次火箭发射都将产生多达13t的高温氯化氢气体,严重影响发射架和其他设施的使用寿命。后来研究者发现,将聚苯胺涂在火箭发射塔的内壁,可避免高温盐雾对发射塔的腐蚀,效果非常好。

由于聚苯胺防腐涂料具有广阔的市场前景,不少公司先后将其投入工业研究。美国Allied Signal公司在聚苯胺的制造及应用上获得了30多项专利。MonSanto公司也获得了几十项相关专利。德国的Wessling于1994年开发出工业用聚苯胺防腐涂料后,于1996年7月成立了Ormecon公司,专门从事聚苯胺的研究及开发,已经研究出几种聚苯胺防腐涂料并进入市场。其中Skippers CORRPASIVE[24]是一种海洋防腐涂料,已成功应用于船舶、港口和码头的防腐。它由含有聚苯胺的底漆,中涂漆和面漆组成,使用时应根据受保护的物体与水线的相对位置调整成分。采用这种涂料的保护效果明显优于传统涂料,而且使用寿命要长5倍。CORRPASIVE 4900[24]是一种含有聚苯胺的管道防腐涂料,它由分散有聚苯胺的底漆和环氧树脂面漆组成,应用于城市污水处理系统中,涂有这种涂料的普通钢材可以代替不锈钢,在降低建设费用的同时还能提供优良的保护性能。虽然这些涂料需

要根据不同的使用环境调整组分，但是比起其他尚处于实验室阶段的聚苯胺防腐涂料，这的确是一个不小的进步。美国 Monsanto 公司开发的聚苯胺/聚丁基异丁酸酯共混体系既有优良的黏结性又能起到很好的防腐保护作用[25]。一种不需要对底材进行预处理就能直接使用的聚苯胺涂料也已开发，是在环氧树脂中加入聚苯胺而制得，这种涂料能够保护海洋环境下使用的铝合金，而且对 pH 不敏感，在海洋环境中可不进行脱掺杂和去质子化，比较稳定。由于不需要对底材进行预处理，减少了施工工序，使用非常方便。最近国外又开发了一种含有聚苯胺的新涂料[26]。聚苯胺作为一层外壳包裹在具有强酸性官能团的核心聚合物上，形成一种"核-壳"结构的复合粒子。涂覆这种涂料的钢板经 5%的 NaCl 盐雾试验表明，120 天后钢板既不起泡也不生锈，并且在有划痕的一侧也具有良好的耐腐蚀性，可用于水线附近防腐。

国内还未有聚苯胺防腐涂料的产品，不过中国科学院长春应用化学研究所的张金勇和王献红等已分别申请了"导电聚苯胺无溶剂防腐涂料的制备方法"[27]和"导电聚苯胺防污防腐涂料的制备方法"[28]的专利，西安交通大学的井新利等也申请了一种聚苯胺防腐涂料的制备工艺的专利[29]。西安科技大学的周安宁等研制出煤基聚苯胺纳米复合材料[30]并进入中试阶段。

聚苯胺类防腐涂料的实用前景非常喜人，预计其未来的发展主要有以下三个方向：① 开发聚苯胺和传统涂料的混合体系。② 开发聚苯胺类涂料在其他金属防腐上的应用。③ 利用聚苯胺具有的热稳定性和化学稳定性开发特殊条件下使用的聚苯胺特种防腐涂料。

6.1.4　防静电材料

常用的抗静电剂有复合型导电高分子材料和表面活性剂等。前者因力学性能差、不耐腐蚀等缺点很难长期有效。而后者的抗静电性则强烈的依赖于环境的湿度等，耐久性也不好。聚苯胺电导率可在 10^{-5}～10^{5} S · m^{-1}范围内调节，与其他高分子材料的相容性大于金属和炭黑，并且稳定性好和耐腐蚀性等，因此有望成为新的抗静电材料。目前已有商品化的聚苯胺抗静电材料，如美国 Mliiken 公司的商品名为 Conixe 的防静电纤维[31]。

导电聚苯胺涂料为包装材料提供了防静电的可靠的和方便的方法。IBM 公司用水溶性聚苯胺取代传统的真空溅射镀金的方法，用于扫描电镜和光刻技术中，通过其涂层导电性放出过剩电荷，保证产生的图像及光刻位置精确，不会因光晕或放电发生偏差，且水溶的聚苯胺用水溶解就可以直接用于涂覆，这比传统的真空溅射镀金法更方便廉价。UNIAX 公司通过溶液共混制备了性能优异的透明电涂层，透光率约 80%，表面电阻只有 190Ω，有希望作为导电玻璃使用。日本还制得

了透明的聚苯胺防静电涂层，用于 4MB 的软盘上，效果非常好。美国 UNIAX 公司用有机磺酸掺杂的聚苯胺和商用高聚物共混，制得了各种颜色的抗静电板。Sparmes 等在聚苯胺合成的聚合体系中加入少量能和聚苯胺发生接枝且有较强相互作用的水溶性聚合物（如含少量胺基苯乙烯吡咯烷酮）制得了可逆分散的聚苯胺水乳液，可用作防腐和抗静电涂料。目前正在研究这些材料在航天器和存储器中的应用，也可以用在高速发射物和输送机的输送带之类静电敏感的电子消散和易燃物品的静电消散。中国科学院长春应用化学研究所也制备了聚氨酯系列的透明聚苯胺抗静电材料。

6.1.5 电磁屏蔽和隐身材料

与传统的电磁屏蔽材料不同，聚苯胺质量轻而价格便宜，与添加碳纤维或炭黑的高分子材料不同，聚苯胺不会使材料的力学性能下降。而且因电子元件运算速度不断提高及电子产品的小型化需求，电子元器件的线路越来越密，产生干扰信号的可能性越来越高，因此必须采用防护措施，避免或减少因静电或电磁波干扰而产生干扰信号或损坏到电子元器件。聚苯胺具有相对较高的电导率（σ）和介电常数（ε），可以方便地通过化学加工来控制 σ 和 ε，使其成为屏蔽电磁辐射，降低或消除 EMI 最有应用前景的材料[32]。Mkaela 等研究了用樟脑磺酸（CSA）掺杂的聚苯胺的屏蔽效能，在 0.1～ 1000MHz 频率范围内聚苯胺/CSA 薄膜的电磁波能量衰减程度（SET）测试表明：SET 的大小主要依赖于材料的表面电阻。采用多层结构，近场频率大于 100MHz 时，SET 的值大于 40Bd；远场频率为 1GHz 时，SET 大于 39Bd。潘玮[33]等用原位聚合法制备聚苯胺/涤纶导电纤维，用于电磁屏蔽材料时，可以作为吸收低频电磁辐射的屏蔽主体。1991 年美国的 Allied Signal 公司、Amrichem 公司及德国的 Zupperling Kessier&Co. 联合大批量生产聚苯胺与聚氯乙烯、尼龙等的共混物用作电磁屏蔽材料[34]。但使用导电聚苯胺作电磁屏蔽材料时，目前存在的关键问题是聚苯胺的电导率还不够高。因此提高聚苯胺的电导率是今后的主要研究目标。

聚苯胺通过掺杂，电导率变化范围很宽，表现出动态微波吸收特性[35]，国外也有报道利用聚苯胺的微波吸收特性，将其用作远距离加热材料，用于航天飞机中的塑料焊接技术，法国已研制了隐形潜艇[36]；另外，美国已研制出一种由聚苯胺复合而成的雷达吸波材料，具有光学透明性，可以喷涂在飞机座舱盖、精确制导武器和巡航导弹的光学透明窗口上，以减弱目标的雷达回波[37]。

6.1.6 在化学、生物传感器中的应用

近年来，导电聚合物在传感器方面的应用受到了越来越多的关注，聚苯胺以合成简单、原料易得、电化学性能优异以及在空气和水溶液中稳定性高等优点日益受到广泛的重视。此外聚苯胺还具有在空气中抗氧化性强，阴离子掺杂快速可逆，对酶的固定性好，以及离子交换快速等优点，因而很有可能成为一类新型实用的传感器材料。聚苯胺修饰电极对不同浓度或不同种类的离子有不同的电位或电流响应，这样不仅可以将离子浓度的变化转换成电位或电流信号的变化，从而检测离子的浓度；还可以制备新型实用的聚苯胺离子选择性电极。蔡沛祥[38]、万其进[39]研制了聚苯胺修饰碳纤维针型 pH 传感器，并对其 pH 响应机理进行了研究。王朝瑾等[40]研制了聚苯胺修饰钨丝 pH 传感器，并在河鲫鱼中进行了应用测试，发现该传感器对 pH 响应快速、电位稳定，且连续测定 5h pH 漂移很小。另外，王朝瑾[41]还用聚苯胺修饰钨丝制备的电极与 Ag/AgCl 参比电极组合得到复合针型 pH 传感器。在 pH 为 2～12 的范围内，该传感器呈现能斯特响应，且响应时间短。Zhou 等[42]用聚苯胺修饰压电晶片制成 pH 传感器，它的检测范围可达 2～12。他们还深入研究了导电聚苯胺膜对于压电晶体共振频率的影响，发现用聚苯胺修饰压电晶片制成的电极选择性好，使用寿命长，响应范围宽。将聚苯胺修饰在大面积 Pt 片电极上或 Pt 微电极上也可作为 pH 传感器，方惠群[43]用恒电流方法将聚苯胺修饰在 Pt 微盘电极上制成了 pH 响应快、稳定性好的微电极。人们还发现，当聚苯胺及其衍生物膜和某些介质作用时室温电导率会发生明显的变化，除去这些介质又会自动恢复原状。发生变化的实质是完全可逆的掺杂/脱掺杂过程。利用这一特点聚苯胺及其衍生物膜或由其形成的共混物制备的膜可以用于制造高选择性、高灵敏度及重现性好的化学和电化学传感器[44]，人们形象称之为“电子鼻(electronic nose)”。Sukeerthi 等[45]报道了以聚碳酸酯膜为模板电化学合成的固定有生物酶的聚苯胺微管，用其制备的生物传感器和传感器阵列，具有超高的灵敏度，可用于检测葡萄糖、尿液、三甘油酯等物质。与传统的传感器相比，这种固定有酶的聚苯胺传感器对葡萄糖的检测灵敏度提高了 3 个数量级。最近，Janata 等[46]报道了电化学沉积的 300nm 厚的导电聚苯胺纤维层，可以作为传感器中的表层材料(open materials)。

基于聚苯胺的氧化还原活性和质子酸掺杂原理，聚苯胺薄膜可以应用于传感器。聚苯胺的质子酸掺杂过程是完全可逆的，且其电导率随掺杂程度的提高而提高，当环境的 pH 变化时，聚苯胺的电导率也随之变化，而电导率的测定很容易实现。聚苯胺可以在三个氧化还原状态之间可逆地转换，且只有中间氧化态经质子酸掺杂后具有导电性：某些气体分子，例如 NO_x、H_2S、SO_2、NH_3 等，可以改变聚苯

胺薄膜的氧化还原状态，也就相应地改变聚苯胺薄膜的电导率。但这方面目前只有一些应用基础研究，尚未进入实用阶段。

用聚苯胺固定葡萄糖氧化酶制备的电极不但可以提高电极的稳定性，还可以保持酶的活性。Lukachova 等[47]研究了导电聚苯胺葡萄糖生物传感器稳定性的改进，通过从含有大量有机溶剂的水和有机物的混合物中固定酶来提高聚苯胺葡萄糖生物传感器的稳定性。他们成功合成了一种新型的在水溶液中具有很好电化学活性的聚苯胺，并用它制成葡萄糖电位传感器。稳定性相比于传统的电极明显提高。薛怀国等[48]研究了葡萄糖氧化酶修饰聚苯胺电极的动力学行为，发现此电极可以延长酶的活性有效期。除了固定葡萄糖氧化酶电极，导电聚苯胺还可以固定其他酶。用聚苯胺固定胺氧化酶可以明显提高其稳定性。薛怀国等[49]采用聚合物掺杂方法将胺氧化酶固定在聚苯胺膜上制成聚苯胺/胺氧化酶电极。该电极对组胺有快速的生物电化学响应，电极反应受酶动力学控制。用聚苯胺和聚吡咯固定尿酸酶得到的电极具有很高的稳定性[50,51]。用四苯基硼酸盐掺杂导电聚苯胺还可以制成固态尿素生物传感器[52]，其稳定性和敏感性优异。将这种电极用作尿素生物传感器的研究时，它的测量最低限达到 20×10^{-6}mol · L^{-1}。与黄嘌呤氧化酶固定在聚乙烯醇缩丁醛、石墨或碳糊电极上比较，用聚苯胺固定黄嘌呤氧化酶可以改善响应时间和线性特性。穆绍林等[53]用电化学方法将黄嘌呤氧化酶固定在聚苯胺中，制得聚苯胺黄嘌呤氧化酶电极。该电极呈现典型的酶催化反应动力特性，且具有快速的生物电化学响应性及较高的稳定性。使用该电极能测定 2×10^{-6}mol · L^{-1}黄嘌呤。阚锦晴等[54]依据聚苯胺固定葡萄糖氧化酶的原理，尝试用聚苯胺膜固定尿酸酶。采用电化学方法制得聚苯胺膜，再用吸附法和电化学方法固定尿酸酶。通过研究底物浓度和响应电流之间的关系，得出聚苯胺尿酸酶电极对尿酸响应非常灵敏，且能在较宽的浓度范围内测定尿酸的含量。

利用导电聚苯胺膜固定化酶具有以下优点：①采用电解聚合技术，酶可以作为阴离子包覆在高分子膜内。生成的酶膜厚度均一，重现性好，与电极表面的黏附力强。同时膜的厚度、固定化酶的空间分布可通过改变电解时间、电解电位以及电解电量来加以控制；②随着电解聚合条件(溶剂种类、电极种类、pH 以及支持电解质种类等)或电解方法(恒电位，恒电流，循环伏安扫描)的改变，可以得到具有不同结构和不同电化学响应的修饰膜；③可用不同的酶方便地构建多层结构；④有利于生物传感器的微型化。

6.1.7 电致变色材料

电致变色材料是在电场作用下，颜色可以发生可逆变化的材料。据报道[55]在$-0.2\sim1$V/SCE，聚苯胺膜的颜色变化为：浅黄⟷绿⟷蓝黑⟷黑，但变化不

稳定。若控制电位为 0.2～0.6V,则可稳定地在浅黄—绿色间可逆地变化 10^6 次以上,响应时间 100ms。显然聚苯胺作电显示材料具有良好的性能。利用聚苯胺的电致变色特性,可以用它来作智能窗和各种电致变色薄膜器件,且在军事伪装和节能涂料等方面有着诱人的前景。日本的 Chronar 公司的聚苯胺灵巧窗光学响应时间低至 1s,循环变色次数达几千次。丰田公司的聚苯胺/WO_3 复合灵巧窗响应时间约 1s,循环次数达 10^6 次,光线透过率为 31%～80%。研究者已经研究了聚苯胺/三氧化钨(WO_3)复合膜的电致变色现象,复合膜在阴极被染成蓝色,在阳极由绿色变成紫罗兰色,在 WO_3 和聚苯胺染色之间有一个电致变色窗口,这种 WO_3/聚苯胺膜用于多色显示设备。聚苯胺普兰复合膜也具有电致变色特性,变化范围由无色到蓝色状态[56～58]。印度科学家 Prakash[59] 制备的聚苯胺/SnO_2 灵巧窗在较低的电压范围(−0.5～2.5V)内从墨绿色变为黄色或无色,光学响应时间约为 10ms。

6.1.8　其他方面的应用

1) 分子导线和分子器件

目前,导电性高聚物作为分子级电路的最佳材料已引起了人们的极大兴趣。这是因为硅芯片的微电子元器件已达到了理论极限(0.3μm)。一旦用导电高聚物代替硅芯片,信息存储密度(VLST)将提高至 10^{15}～10^{18} bit · cm^{-3},而超大规模集成电路 VLST 的密度为 10^3～10^5 bit · cm^{-3})。例如,将聚苯胺在计算机中用作加法器和乘法器的逻辑开关,分子开关的联接线也可由导电高聚物解决。据报道,IBM 已经开发出 0.25mm 导电高聚物导电线,该技术可工业放大,尤其可用于计算机芯片中[60]。万梅香等合成的纳米结构的聚苯胺[61～63]可望作为分子导线。随着超大规模集成技术的发展,传统的微电子工艺已经不能适应发展的要求,由分子材料以及电子工程向分子工程的过渡是微电子技术发展的趋势。导电聚苯胺作为导电高分子材料在新型的纳米的、光电子功能器件方面存在着很大的应用前景。导电聚苯胺作为分子导线,其三维立体导电结构可使电子在生物分子(活性中心)与电极表面直接传递,显著提高生物传感器的响应特性。通过控制导电聚苯胺膜的厚度、生物分子在膜中的空间分布、聚合膜的孔隙度等指标可以调整生物传感器的响应特性和选择性。

2) 图像处理

Heeger 等[64]报道了聚苯胺在图像处理上的应用。他们利用光化学和酸碱反应两种方法实现聚苯胺由掺杂到脱掺杂的转变,控制局部聚苯胺膜电导率只沿一个轴向,实现了方向性分频过滤(spatial frequency filtering)。方向性分频过滤器代表线性低透过率器(linear low pass filter)。它通过改变基片上像素化的聚苯胺

的局部结构进行分频过滤，是模拟过滤器结构的重要组成部分。在图像上用于专门特征性取向的筛选很有用。当把 LLP 结构应用到大的格式化阵列，可快速有效地从复杂的图像中进行方向性的选择。

3）智能材料

由于掺杂离子在聚苯胺分子链间形成柱状阵列，掺杂浓度提高时，后续嵌入聚苯胺的掺杂离子进入此前形成的阵列中，导致大分子链相互分离。因此聚苯胺在不同氧化态下约有 10%的体积变化量，与具有相同体积变化量的压电材料相比，所需驱动外加电压较低。这种在外加电压时体积变化的特性可将电能转换为机械能[65]，因此材料可以作为驱动器驱动材料，如微钳子或微动阀。MacDiarmid 等[66]将一韧性绝缘层插入聚苯胺导电层和另一韧性导电层之间制成一种可控变形的聚苯胺膜，该膜可用于机器人和内部组织的人造肌肉（artificial muscle），利用拉伸的聚苯胺膜制备的此类元件可举起自身重量 200 倍的物体，反应频率达 45 Hz。丹麦科技大学[67]用聚苯胺做的人造肌肉，虽然目前的使用寿命仅为 100 次，但有望在将来用于机器人的人造肌肉。

4）光学器材及非线性光学器材

由于聚苯胺的光电特性，光化学器件的半导体电极可以通过涂覆聚苯胺提高性能，还可以有效地提高电子迁移速度并防止光腐蚀。聚苯胺具有极短的光学相应时间和较大的非线性光学系数 X，这表明其作为快速非线性光学材料使用的巨大潜力，三阶非线性光学特性在光学双稳或四波频元件中，还可用于处理高速信号[68]。

利用聚苯胺的导电性，可用它作为导电材料及导电复合材料；通过改变掺杂剂的种类和浓度来调整材料的形态，可精确控制聚苯胺薄膜的离子透过率及分子尺寸的选择性，用来制作选择性透过膜[69,70]；通过广泛深入地研究导电聚苯胺的物理化学性质，人们已经发现它具有许多独特的光、电、磁性能，于是便产生了许多独特的应用领域，开发了许多高新技术，聚苯胺必将有更加广阔的应用前景。

6.2 聚苯胺的商业化现状

国内的吉林正基科技开发有限责任公司已具备年产 60t 聚苯胺的生产能力，其中本征态聚苯胺为褐色粉末，分子量为 2000～200000，在 N-甲基吡咯烷酮中的溶解度高达 10%，分解温度为 270～350℃，相对密度为 0.3～0.5g.cm^{-3}，能从周围空气吸水 1%～3%(wt)，销售价格为 602 元/kg。导电态（掺杂态）聚苯胺为绿色粉末，掺杂率大于 30%（摩尔比），电导率为 0.1～20S·cm^{-1}，在空气中的分解温度超过 1200℃，表观密度 0.3～0.5g.cm^{-3}，能从周围空气中吸水 3%～5%(wt)；无溶解性，但可分散在二苯胺、丁醇等溶剂中，浓度超过 5%；销售价格为 482

元/kg。据称其产品已出口到美国杜邦公司。

德国 zipperling 公司(参见网站 http://www.zipperling.de)生产的聚苯胺粉末的商品名为“ORMECON”。外观为黑绿色,吸潮后含水量为 3%(wt),松装密度为 250g · dm^{-3},压片后的密度为 1.4g · cm^{-3},电导率为 5S · cm^{-1},连续工作温度的上限为 100℃,最高加工温度为 240℃,降解温度为 320℃以上,不溶于任何溶剂,但可以分散于某些有机溶剂。

美国 GeoTech Chemical 公司(参见网站 http://www.catize.com)生产的聚苯胺防腐涂料的商品名为“CATIZE™”,聚苯胺产品的商品名为“Ligno-Pani™”。其产品“CATIZE™”为本征态聚苯胺与金属颗粒的混合水基涂料,在 120℃下可稳定保存 4 周。对钢铁和铝基材料有良好的牺牲阴极类的防腐蚀保护作用,而且对环境友好。产品“Ligno-Pani™”是一种将聚苯胺接枝到聚合物“Lignin”上的复合物,外观为深绿色,导电率可达 10S · cm^{-1},分子质量为 5000～15000,在 TGA(热重分析)实验中 300℃下可稳定存在 30min。该产品已被美国国家航天局肯尼迪航天中心(NASA's Kennedy Space Center)特许采用。表 6.2 为国外聚苯胺的产业化概况。

表 6.2 国外聚苯胺的产业化概况

国家	公司	产品及说明	主要用途
美国	Geo Tech Chemical	Catize™系列 PANI 涂料	防腐
美国	Eeooyx	Eeooomer 系列 PANI 产品	防静电
美国	RTP	基于 Eeooomer 系列的化合物	
德国	Ormecon Chemine	PANI 粉末;PANI 分散体系;PANI 涂料	防腐;防静电
芬兰	Pampol Ltd.	PANI 产品	
美国	Aldtich	一系列导电高分子及其单体,掺杂剂	
美国	Millikeo Research	Cootex 系列的导电纤维	防静电;电磁屏蔽

6.3 应用拓展

虽然聚苯胺的生产成本是导电高分子家族中最低的,但是如果希望能得到大规模应用。仍需要进一步降低生产成本。随着应用领域的拓展、生产规模的扩大、生产自动化程度的提高和合成技术的改进,聚苯胺的销售价格将会不断降低。

改善聚苯胺的结构和性能是聚苯胺研究中永恒的主题。聚苯胺的溶解性、导电性、稳定性等都有待进一步提高。改善聚苯胺的结构将从提高分子结构的规整度、凝聚态结构的有序度、引入功能性取代基、引入功能性质子酸、与其他功能材料复合或键合等方面入手。

在聚苯胺的应用方面，最具有诱惑力的是微电子领域。随着超大规模集成电路技术的发展，用分子材料代替半导体材料，实现从电子工程向分子工程的过渡，是微电子技术发展的趋势。为此，提出了分子器件的概念，例如分子导线、分子开关等。从原理上看，单个的导电高分子本身就是分子导线。但是常规方法得到的导电高分子均为颗粒形貌，由大量高分子链相互缠绕而成。如何从实验中获得导电高分子的分子导线或纳米导线，是对导电高分子研究下作的严峻挑战。这里不仅涉及深层次的基础理论研究，也涉及高难度的纳米、超薄和自组装技术。在导电高分子家族中，聚苯胺具有较高的稳定性、溶解性、导电性和线型大分子结构，最有可能在这方面有所突破。

参考文献

[1] Pud A, Ogurtsov N, Korzhenko A et al. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers [J]. Prog Polym Sci, 2003, 28: 1701-1753.

[2] Rout T K, Jha G, Singh A K et al. Development of conduting polyaniline: A novel approach to superior corrosion resistance [J]. Surf Coat Tech, 2003, 167: 16-24.

[3] Ma Z H, Tan K L, Chua W S et al. Evaporated copper on surface modified polyaniline films [J]. Appl Surf Sci, 2001, 173(3-4): 242-251.

[4] MacDiarmid A G. Synthetic metals: A novel role for organic polymers [J]. Curr Appl Phys, 2001, 1: 269-279.

[5] 曾幸荣，龚克成. 盐酸掺杂聚苯胺的热稳定性的研究[J]. 合成材料老化及应用，2001(4)：8-11.

[6] 夏林，宁平. 可溶导电聚苯胺材料的合成研究[J]. 合成材料老化与应用，2002,31(4)：15-17.

[7] 谭晓明，李承军. 烷基苯磺酸掺杂聚苯胺与某些树脂清漆导电复合物的制备和性能[J]. 孝感师专学报(自然科学版)，1998,18(4)：33-36.

[8] 陈贻炽，尹五生，张书香等. SBS / LPB / PAn 导电橡胶复合物[J]. 高分子材料科学与工程，2000，16(1)：77-79.

[9] Li D, Jiang Y, Li C et al. Self-assembly of polyaniline/polyacrylic acid films via acid-base reaction induced deposition [J]. Polymer, 1999, 40: 7065-7070.

[10] 李丹，蒋亚东，吴志明等. 聚苯胺/聚丙烯酸自组装超薄膜的制备及特性研究[J]. 功能材料(增刊)，1998，10：1231-1232.

[11] 汪雨明，康忠汉，戴蜀娟. 聚苯胺导电复合物的合成研究[J]. 华中理工大学学报，1996,24(5)：109-111.

[12] 汪雨明，蔡映. 丙烯酸酯离聚体改性聚苯胺导电性能的研究[J]. 华中理工大学学报，1995，23(9)：124-128.

[13] Epstein A J, Ginder J M, Zuo F et al. Insulator to metal transition in polyaniline: effect of protonation in emeraldine [J]. Synth Met, 1987, 21(1):63-70.

[14] 汪晓芹，廖晓兰，周安宁等. 聚苯胺及其复合材料研究现状[J]. 应用化学，2002，33(1)：4-8.

[15] Yang L S, Shan Z Q, Hou P M et al. Polyaniline used as a positive in solid-state lithium battery [J]. Power Sources, 1993, 44(1-3): 499-503.

[16] Duic L, Grigic S. The effect of polyaniline morphology on hydroquinone/quinone redox reaction [J].

Electrochimica Acta, 2001, 46(18): 2795-2803.

[17] Mikhaylova A A, Molodkina E B, Khazova O A et al. Electrocatalytic and adsorption properties of platinum microparticles electrodeposited into polyaniline films[J]. J Electroanal Chem, 2001, 24(2): 119-127.

[18] Rajendre P K, Munichandraiah N. Fabrication and evaluation of 450F electrochemical redox supercapacitors using inexpensive and high performance polyaniline coated stainless steel electrodes [J]. J. Power Sources, 2002, 112(2): 443-451.

[19] 董绍俊，宋益发．聚苯胺薄膜修饰电极对抗坏血酸的电催化氧化[J]．物理化学学报，1992，8(1)：82-86.

[20] 罗维忠，吴婉群．聚苯胺薄膜和聚吡咯膜电极对 Fe(Ⅱ)和 Sb(Ⅲ)电催化作用[J]．应用化学，1994，1(1)：42-45.

[21] Deberry D W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steel with electroactive coating [J]. Journal of the electrochemical society, 1985,132(5):1022-1026.

[22] 王扬勇，强军锋，井新利. 聚苯胺防腐涂料的研究进展[J]，宇航材料工艺，2002(4)：1-5.

[23] Wrobleskid A, Benecewiczb C, Thompsonk G. Corrosion resistant coatings from conducting polyaniline [J]. Polymer Preprints, 1994, 35: 265-266.

[24] Wessling B. Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers(Polyaniline) [J]. Synth Met, 1998, 93(2): 144-154.

[25] Lin L, Yang S, Clark R et al. A Polyaniline coating material for inhibiting corrosion in marine environment [J]. Materials Research Society Proceedings, 2000, 62: 598-605.

[26] Kelly M D, Madle T G, Vanrheenen P R. Polyaniline coating composition: EP. 1258513[P]. 2002-11-20.

[27] Mcandrew T P, Susan, Miller A et al. Polyaniline in corrosion resistant coatings [J], Polym Mat Sci & Engr, 1996(74): 204-209.

[28] 王献红，孙祖信，耿延候. 导电聚苯胺防污防腐涂料的制备方法：中国，971159777 [P]. 1999-05-05.

[29] 井新利，王杨勇．一种聚苯胺防腐涂料的制备工艺：中国，011381531 [P]，2002-07-17.

[30] 邓宇强，葛岭梅，周安宁．煤基聚苯胺防腐蚀性能的研究[J]．腐蚀与防护，2004，25(8)：323-325.

[31] 杨光明，谭琳，卢旭晓等．一维导电聚合物的制备及其在生物传感器中的应用[J]．材料导报，2008，3(4)：33-36.

[32] Lee C Y, Song H G, Jang K S. Electromagnetic interface shielding efficiency of polyaniline mixtures and multiplayer film [J]. Synth Met, 1999, 102(2): 1346-1349.

[33] 潘玮，黄素萍．聚苯胺/涤纶导电纤维的制备及织物抗静电性能研究[J]．合成纤维，2002，1:30-32.

[34] 李曦，邬淑红，张超灿．乳液法改性制备聚苯胺/聚合物复合材料的研究进展[J]．材料导报，2006，20(2)：125-131.

[35] Chandrasekhar P, Naishadham K. Broadband microwaved absorption and shielding properties of polyaniline [J]. Synthetic Metals, 1999,(105):115-120.

[36] Wu C Y, Benatar A. Microwave welding of high density polyethylene using intrinsically conductive polyaniline [J]. Polymer Engineering and Science, 1997, 37(4): 738-743.

[37] 孟晓雄．国外隐身技术及其应用的新进展[J]．航天决策参考，1994,(6)：76-81.

[38] 蔡沛祥，张润建，朱芳等．聚苯胺修饰碳纤维针型复合微 pH 传感器[J]．分析化学，1997，25(11)：1250-1254.

[39] 万其进，张学记，张春光等．聚苯胺修饰碳纤维超微 pH 传感器研究及其在植物柱头活体测试中的应用[J]. 高等学校化学学报，1997，18(2)：226-228.

[40] 王朝瑾，李云峰，陈志刚．聚苯胺修饰钨丝针型 pH 传感器的研究及在河鲫鱼测试中的应用[J]. 食品科学，2000，21(12)：118-120.

[41] 王朝瑾，李云峰，应太林．聚苯胺修饰钨丝针型复合微 pH 传感器的研究及在水果测试中的应用[J]. 食品科学，2000，21(12)：48-50.

[42] Zhou X Y, Cha H Y, Yang C et al. Determination of pH using a polyaniline-coated piezoelectric crystal [J]. Anal. Chim. Acta, 1996, 329(1): 105-109.

[43] 方惠群，李根喜，丁仕兵．微电极研究-聚苯胺修饰微盘电极的研究[J]. 分析化学，1993，21(12)：1435-1438.

[44] Dominique N D, Fabienne P E. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors [J]. Anal Chim Acta, 2003, 475: 1-15.

[45] Sukeerthi S, Contractor A Q. Molecular sensors and sensors arrays based on polyaniline microtubes [J]. Anal Chem, 1999, 71: 2231-2236.

[46] Janata J, Josowicz M. Conducting polymers in electronic chemical sensors [J]. Nature Mater, 2003, 2: 19-24.

[47] Lukachova L V, Karyakin A A, Karyakina E E et al. The improvement of polyaniline glucose biosensor stability using enzyme immobilization from water-organic mixtures with a high content of organic solvent [J]. Sens. Actuator B, 1997, 44(1-3): 356-360.

[48] 薛怀国，穆绍林．葡萄糖氧化酶修饰聚苯胺电极的动力学[J]. 高等学校化学学报，1993，14(1)：138-140.

[49] 薛怀国，沈之荃，李永舫．胺氧化酶修饰聚苯胺电极的生物电化学响应特性[J]. 高等学校化学学报，2002，23(4)：730-733.

[50] Mu S L, Kan J Q, Zhou J B. Bioelectrochemical responses of the polyaniline uricase electrode [J]. J Electroanal Chem Interfacial Electrochem, 1992, 334(1-2): 121-132.

[51] 薛怀国，穆绍林．聚吡咯尿酸酶电极的生物电化学活性[J]. 化学学报，1993，51(7)：632-638.

[52] Pandey P C, Singh G. Tetraphenylborate doped polyaniline based novel pH sensor and solid-state urea biosensor [J]. Talanta, 2001, 55(4): 774-782.

[53] 薛怀国，穆绍林．聚苯胺黄嘌呤氧化酶电极的生物电化学活性[J]. 化学学报，1995，53(6)：521-525.

[54] 薛怀国，穆绍林．聚苯胺尿酸酶电极性能的研究[J]. 物理化学学报，1993，9(3)：345-350.

[55] Obayashi T, Yone Yama H, Tamurah. Polyaniline filim-coated electro-chromic display devices [J]. Electroanal Chem, 1984, 161(2): 419-423.

[56] Arsalani N, Hayatifar M. Preparation and characterization of conductive latex based on polyaniline-perlite composite [J]. J Applied Polymer Science, 2004, 93(6): 2528-2531.

[57] Ding H J, Liu X M, Wan M X et al. Electromagnetic functionalized cage-like polyaniline composite nanostructures [J]. J Physical Chemistry B, 2008, 11(31): 9289-9294.

[58] Leventis N, Chung Y C. New complementary electrochromic system based on poly(pyrrole)-Prussian blue composite, a benzylviologen polymer, and poly(vinypyrrolidone)/potassium sulfate aqueous electrolyte[J]. Chem. Mater., 1992, 4(6): 1415-1422.

[59] Prakash R. Electrochemistry of polyaniline: Study of the pH effect and electrochromism [J]. J. Appl. Polym. Sci. 2002, 83(2): 378-385.

[60] 路元丽．导电高聚物 PANI 的开发应用[J]．合成树脂及塑料，1999,16(2):50-54.

[61] Zhang L, Wan M X. Selfassembly of polyaniline from nanotubes to hollow microspheres [J]. Adv Funct Mater, 2003, 13(10): 815-820.

[62] Zhang Z M, Wei Z X, Wan M X. Nanostructures of polyaniline dope with inorganic acids[J]. Macromolecules, 2002, 35: 5937-5942.

[63] Long Y Z, Chen Z J, Wang N L et al. Electrical conductivity of a single conducting polyaniline nanotube [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(9):1863-1865.

[64] Costolo M, Heeger A J. Anisotropic conductivity in polyaniline and image processing applications [J]. Synth Met, 2000, 114(1): 85-90.

[65] Cortés M T, Moreno J C. Artificial muscles based on conducting polymers [J]. e-Polymers, 2003, no. 041(http :// www. e - poly-mers. org) .

[66] Kaneto K, Kaneko M, Min Y et al. Artificial muscle: Electromechanical actuators using polyaniline films [J]. Synth Met, 1995, 71: 2211-2212.

[67] Technical University of Denmark web site(http: // www. dtu. dk).

[68] Yoshizawa K. Magnetic property of soluble poly(*m*-aniline). Solid State Commin, 1993, 87: 935-937.

[69] Paul B, Rooyce W M. Anion gate membrane: electrochemical control of ionpermeability through a membrane with an embedded electrode [J]. J. Am. Chem. Soc., 1987, 104(6): 3574-3579.

[70] Joseph B S, James C W. Mass transport in polyacetylene and polypyrrole measured by ion self-exchange [J]. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109(6):3721-3729.

附录 相关数据

附录1 $L_{25}(5^4)$正交实验表及实验结果

编号	A	B	C	D	E	F	实验结果	
							电阻/(Ω·cm⁻¹)	产率/g
实验1	1	1	1	1	1	1	400	2.089
实验2	1	2	2	2	2	2	170	2.462
实验3	1	3	3	3	3	3	200	2.353
实验4	1	4	4	4	4	4	800	2.356
实验5	1	5	5	5	5	5	8000	2.267
实验6	2	1	2	3	4	5	100	3.3
实验7	2	2	3	4	5	1	145	3.35
实验8	2	3	4	5	1	2	700	3.38
实验9	2	4	5	1	2	3	6000	3.425
实验10	2	5	1	2	3	4	160	3
实验11	3	1	3	5	2	4	420	4
实验12	3	2	4	1	3	5	500	4.3
实验13	3	3	5	2	4	1	5500	4.29
实验14	3	4	1	3	5	2	75	3.627
实验15	3	5	2	4	1	3	80	3.48
实验16	4	1	4	2	5	3	440	5.41
实验17	4	2	5	3	1	4	6500	5.4
实验18	4	3	1	4	2	5	320	5.065
实验19	4	4	2	5	3	1	160	5.142
实验20	4	5	3	1	4	3	700	5.214
实验21	5	1	5	4	3	2	8700	4.231
实验22	5	2	1	5	4	3	280	4.178
实验23	5	3	2	1	5	4	255	4.51
实验24	5	4	3	2	1	5	500	4.063
实验25	5	5	4	3	2	1	2300	4.7

注:E、F为随机的误差。

附录 2　电阻直观分析表

编号	A	B	C	D	E	F	实验结果 /(Ω·cm^{-1})
实验 1	1	1	1	1	1	1	400
实验 2	1	2	2	2	2	2	170
实验 3	1	3	3	3	3	3	200
实验 4	1	4	4	4	4	4	800
实验 5	1	5	5	5	5	5	8000
实验 6	2	1	2	3	4	5	100
实验 7	2	2	3	4	5	1	145
实验 8	2	3	4	5	1	2	700
实验 9	2	4	5	1	2	3	6000
实验 10	2	5	1	2	3	4	160
实验 11	3	1	3	5	2	4	420
实验 12	3	2	4	1	3	5	500
实验 13	3	3	5	2	4	1	5500
实验 14	3	4	1	3	5	2	75
实验 15	3	5	2	4	1	3	80
实验 16	4	1	4	2	5	3	440
实验 17	4	2	5	3	1	4	6500
实验 18	4	3	1	4	2	5	320
实验 19	4	4	2	5	3	1	160
实验 20	4	5	3	1	4	3	700
实验 21	5	1	5	4	3	2	8700
实验 22	5	2	1	5	4	3	280
实验 23	5	3	2	1	5	4	255
实验 24	5	4	3	2	1	5	500
实验 25	5	5	4	3	2	1	2300
均值 1	1914	2012	247	1571	1636	1701	
均值 2	1421	1519	153	1354	1842	2411	
均值 3	1315	1395	393	1835	1944	1283	
均值 4	1624	1507	948	2009	1476	1627	
均值 5	2407	2248	6940	1912	1783	1884	
极差	1092	853	6787	655	468	1127	

附录 3　产率直观分析表

编号	A	B	C	D	E	F	实验结果/g
实验 1	1	1	1	1	1	1	2.089
实验 2	1	2	2	2	2	2	2.462
实验 3	1	3	3	3	3	3	2.353
实验 4	1	4	4	4	4	4	2.356
实验 5	1	5	5	5	5	5	2.267
实验 6	2	1	2	3	4	5	3.3
实验 7	2	2	3	4	5	1	3.35
实验 8	2	3	4	5	1	2	3.38
实验 9	2	4	5	1	2	3	3.425
实验 10	2	5	1	2	3	4	3
实验 11	3	1	3	5	2	4	4
实验 12	3	2	4	1	3	5	4.3
实验 13	3	3	5	2	4	1	4.29
实验 14	3	4	1	3	5	2	3.627
实验 15	3	5	2	4	1	3	3.48
实验 16	4	1	4	2	5	3	5.41
实验 17	4	2	5	3	1	4	5.4
实验 18	4	3	1	4	2	5	5.065
实验 19	4	4	2	5	3	1	5.142
实验 20	4	5	3	1	4	3	5.214
实验 21	5	1	5	4	3	2	4.231
实验 22	5	2	1	5	4	3	4.178
实验 23	5	3	2	1	5	4	4.51
实验 24	5	4	3	2	1	5	4.063
实验 25	5	5	4	3	2	1	4.7
均值 1	2.305	3.806	3.592	3.908	3.682	3.914	
均值 2	3.291	3.938	3.779	3.845	3.93	3.425	
均值 3	3.939	3.92	3.796	3.876	3.805	4.01	
均值 4	5.246	3.723	4.029	3.696	3.868	3.853	
均值 5	4.336	3.732	3.923	3.793	3.833	3.799	
极差	2.941	0.215	0.437	0.212	0.248	0.585	

附录 4 主要化学试剂

化学试剂名称	级别	生产厂家
苯胺(An)	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
硫酸(H_2SO_4)	分析纯	天津市化学试剂一厂
重铬酸钾(PDS)	分析纯	天津市化学试剂三厂
磺基水杨酸(SSA)	分析纯	天津市化学试剂一厂
过硫酸铵(APS)	分析纯	天津市化学试剂一厂
重铬酸钾(PDS)	分析纯	天津市化学试剂三厂
丙酮(C_3H_6O)	分析纯	天津市化学试剂一厂
硫酸锌($ZnSO_4 \cdot H_2O$)	分析纯	天津市化学试剂一厂
硫酸锰($MnSO_4 \cdot H_2O$)	分析纯	天津市化学试剂一厂
氢氧化钠(NaOH)	分析纯	天津市化学试剂一厂
硫酸氧钛($TiOSO_4$)	工业用	—
聚乙二醇 400	化学纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
聚乙烯醇	化学纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
氯化钡($BaCl_2 \cdot H_2O$)	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
乙醇(C_2H_5OH)	分析纯	天津市化学试剂一厂
氨水(NH_4OH)	分析纯	天津市化学试剂一厂
碳化钨(WC)	分析纯	长沙市维优金属材料有限公司

附录 5 主要缩写符号及单位

名 称	缩写	单位
N-甲基吡咯烷酮	NMP	/
四氢呋喃	THF	/
过硫酸铵	APS	/
重铬酸钾	PDS	/
硫酸掺杂态聚苯胺	PANI-SA	/
本征态聚苯胺	PANI-EB	/
磺基水杨酸	SSA	/
混合酸共掺杂的聚苯胺	PANI-SSA+SA	/
聚苯胺/碳化钨	PANI/WC	/
聚苯胺/二氧化钛	PANI/TiO_2	/
特性黏度	$[\eta]$	dI/g
衍射角	2θ	°
晶粒大小	t	Å
相应峰的结晶度	PC	%
总结晶度	TPC	%
电阻率	ρ	$\Omega \cdot cm$
电导率	σ	$S \cdot cm^{-1}$
电能消耗	/	kWh/t-Zn

附录6 主要检测设备

1. 产 率

$$产率=\frac{m_{PANI-EB}}{m_{An}}\times 100\%$$

2. 电导率

电导率是选择评判导电材料性能的一个很重要的参数。通过测量样品电阻计算。将干燥后的聚苯胺的粉末研磨过筛(60 目),在温度为(25±2)℃,采用SD2002 型数字欧姆表进行测定,然后根据电导率=1/电阻率换算。

3. 红外光谱分析(FTIR)

红外光谱是表征有机化合物的重要手段。各种有机基团均可在红外光谱图上表现出其特征谱峰。通过红外吸收带的波长位置与吸收谱带的强度,反映了分子结构上的特点,可以鉴别物质的结构或者确定其化学基团,可以分析聚苯胺官能团变化。采用 KBr 压片法,美国 PK6000 型傅里叶红外光谱仪(FTIR)。扫描次数32 次,分辨率 $4cm^{-1}$,扫描范围 $4000\sim400cm^{-1}$。

4. 拉曼光谱(Raman)

拉曼光谱分析的激发光源是 514.5nm 处的绿光,因 514.5nm 既处在 320 nm(本征态聚苯胺苯环结构的吸收在 320nm)和 650nm(醌环结构的吸收在632.8nm)两个吸收带之间,又位于 420nm(掺杂态聚苯胺的吸收带在 457.9nm处)和 850nm 两峰的低谷,共振效应很弱,因此用 514.5nm 作为激发光源能反映整个分子链的结构,而该激发线下的拉曼光谱变化比较全面地反映了分子链结构的变化。采用英国 Renishaw 公司 invia 生产的拉曼光谱仪。

5. 紫外-可见光吸收光谱分析(UV-vis)

基于不同分子结构的物质对不同波长的电磁辐射有选择性吸收的特性而建立的分析方法。光度法包括紫外光、可见光和近红外光光度法等。分光光度测定的方法很多,实验采用的是绝对法,绝对法具有灵敏度高,物质的特征吸收峰所在波长点处的吸光度随波长变化较小,波长的轻微偏移对测量结果影响不大等特点。用日本岛津 UV-2401PC 型紫外-可见光吸收光谱仪测定,固体反射法,扫描范围为$800\sim200nm$。

6. X 射线衍射(XRD)

用日本理学 Rigaku 公司生产的 D/max-3BX 型旋转阳极 X 射线衍射仪测定

样品的晶相结构。测试采用经镍箔过滤的 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射，管电压为 40kV，管电流为 50mA，扫描速率为 4/min，步长为 0.02，扫描角度范围为 5°～90°。

结晶度是结晶峰面积与总峰面积之比，晶粒尺寸通过 Scherrer 公式计算：

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

式中，t 为晶粒平均尺寸，K 为常数（～0.9），λ 为入射 X 射线波长，Cu 靶（1.54Å），B 为衍射峰的半高宽，θ 为衍射角的一半。

7. X 光电子能谱(XPS)

光电子能谱在 PHI5500 型光电子能谱仪上进行测定，PHI5500 型光电子能谱仪由美国物理电子公司生产。分析样品时使用 Mg 靶，真空度小于 2.0×10^{-9} Pa，功率为 200W。光电子能谱仪对材料进行成分、化学价态和原子浓度比等方面的分析。

8. 扫描电镜(SEM-EDS)

用荷兰飞利浦公司的 XL30 ESEM 型扫描电镜观察表面形貌，表面成分采用 EDS(PHOENIX，EDAI，USA)喷铂金制样。

9. 透射电镜(TEM)

透射电子显微分析采用日本日立公司 H-800 型透射电子显微镜(TEM)，对样品进行形貌观察。加速电位 200kV。

10. 元素分析(X 射线荧光光谱法)

元素分析在 XRF-3063 型波长扫描式 X 射线荧光光谱分析仪上进行；利用 X 射线激发样品中的元素，则元素产生 X 射线，不同元素的波长不同，测定波长即可知元素。

11. 差热分析(DSC-TGA)

采用美国 TA 公司生产的 2960 差热分析仪，对样品进行差热、热重分析。

12. 特性黏度的测定

将合成的本征态聚苯胺称 0.8g 先用 50mL 的四氢呋喃(THF)搅拌溶解 24h，过滤，收集深蓝色滤液，对剩余的聚苯胺粉末再用 30mL 的 THF 搅拌溶解 24h，过滤，收集得浅蓝色滤液，用 20mL THF 对剩余粉末洗涤至滤液无色。将所有的滤液收集到烧杯中，然后进行挥发干燥，称量得到聚苯胺的质量为 0.2g。又将 0.2g

聚苯胺再次采用 N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶解，配成已知浓度的溶液，并加入少量的电解质 LiCl 以消除溶剂 NMP 和聚苯胺的氢键作用。采用乌氏黏度计测定其特性黏度。

然后再将 THF 溶解剩余的粉末干燥处理后，采用 NMP 作为溶剂，以同样的方法处理，收集所有聚苯胺的 NMP 溶液，则 NMP 溶解的聚苯胺部分为 0.6g。同时加入少量的 LiCl 以消除溶剂 NMP 对聚苯胺的氢键作用。采用乌氏黏度计测定其特性黏度$[\eta]$。根据 Mark-Houwink 公式：

$$[\eta]=KM^{\alpha}$$

其中，$K=1.4\times10^{-4}$，$\alpha=0.93$，M 为黏均分子质量；由此，可以分别计算出 THF 溶解的聚苯胺的黏均分子质量和 NMP 溶解的聚苯胺的黏均分子质量。